N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A. O. 11.089

THÈSE

de

DOCTORAT D'ÉTAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
PARIS VI

par

Claude WEHENKEL

pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences

Sujet de la thèse :

NOUVELLE MÉTHODE D'ANALYSE QUANTITATIVE DES SPECTRES DE PERTES D'ÉNERGIE D'ÉLECTRONS RAPIDES APPLIQUÉE ENTRE 2 ET 200 eV A L'ÉTUDE DE MÉTAUX.

Soutenue le 17 Avril 1975, devant la Commission d'examen

Mlle Y. CAUCHOIS	*Président*
M. M. BALKANSKI	*Examinateurs*
M. J. FRIEDEL	
Mlle F. COMBET FARNOUX	
M. B. GAUTHÉ	

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A. O. 11.089

THÈSE

de

DOCTORAT D'ÉTAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
PARIS VI

par

Claude WEHENKEL

pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences

Sujet de la thèse :

NOUVELLE MÉTHODE D'ANALYSE QUANTITATIVE DES SPECTRES DE PERTES D'ÉNERGIE D'ÉLECTRONS RAPIDES APPLIQUÉE ENTRE 2 ET 200 eV A L'ÉTUDE DE MÉTAUX.

Soutenue le 17 Avril 1975, devant la Commission d'examen

Mlle Y. CAUCHOIS	*Président*
M. M. BALKANSKI M. J. FRIEDEL Mlle F. COMBET FARNOUX M. B. GAUTHÉ	*Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

α β γ δ ε ζ η θ ι κ λ μ ν ξ ο π ρ σ τ υ φ χ ψ ω α ϑ ϕ ϛ ϐ ϰ ϝ ∂ ζ

TABLE

DES

MATIERES

Α Β Γ Δ Ε Ζ Η Θ Ι Κ Λ Μ Ν Ξ Ο Π Ρ Σ Τ Υ Φ Χ Ψ Ω

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544725_0008

NOUVELLE METHODE D' ANALYSE QUANTITATIVE DES SPECTRES DE PERTES D'ENERGIE D'ELECTRONS RAPIDES APPLIQUEE ENTRE 2 ET 200 eV A L'ETUDE DE METAUX

I N T R O D U C T I O N

CHAPITRE I : INTERACTION DU RAYONNEMENT (PHOTONS, ELECTRONS RAPIDES) ET DE LA MATIERE SOLIDE 12

I.A. Réponse du milieu au rayonnement 13

I.A.1. Rayonnement électromagnétique 13
I.A.2. Rayonnement d'électrons rapides 17
I.A.3. Comparaison entre les deux types de réponse 24
I.A.4. Les relations de dispersion 30

I.B. Les modèles théoriques 31

I.B.1. Les différentes expressions de la constante diél. 32
I.B.2. Les modèles atomiques non-relativistes 36

I.C. Diffusion des électrons au passage d'une couche mince 38

I.C.1. Formules non-relativistes 38
I.C.2. Formule relativiste 40

CHAPITRE II : LE SPECTROMETRE A ELECTRONS RAPIDES 44

II.A. Géometrie du faisceau 46

II.B. Terminologie et définitions 48

CHAPITRE III : METHODE D'ANALYSE QUANTITATIVE 51

III.A. Statistique de la diffusion plurale 51
III.A.1. Cas d'une seule excitation quasi-discrète 51
III.A.2. Cas général 53
III.A.3. Rôle des diffusions de surface 54

III.B. Calcul des spectres 55

III.B.1. Remarque préliminaire 55
III.B.2. Les composantes d'un spectre expérimental 56

III.C. Analyse des spectres 62

III.C.1. Déconvolution par le pic élastique 62
III.C.2. Correction des pertes plurales 62
III.C.3. Calcul itératif des constantes optiques 66

III.D. Discussion de la méthode 69

CHAPITRE IV : TECHNIQUES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX 76

IV.A. Préparation des échantillons 76

IV.B. Dépouillement et sélection des spectres 81

IV.C. Résultats expérimentaux 84

IV.C.1. Les métaux de transition de la première série 84
IV.C.2. Le palladium, le platine et les métaux nobles 91
IV.C.3. Le plomb et le bismuth 96
IV.C.4 L'iridium et l'uranium 98

IV.D. Comparaison avec quelques résultats optiques 100

CHAPITRE V : ANALYSE ET DISCUSSION DES RESULTATS 105

V.A. Les constantes optiques 105

V.A.1. Les métaux de transition de la première série 105
V.A.2. Les métaux nobles, le palladium et le platine 115
V.A.3. Le plomb et le bismuth 130
V.A.4. L'iridium et le platine 133

V.B. Les effets collectifs dans les spectres de pertes d'énergie 136

V.B.1. Amortissement des plasmons 136
V.B.2. Nombre et nature des électrons prenant part aux oscillations collectives 138
V.B.3. Rôle des transitions interbandes dans les spectres de pertes d'énergie 140

C O N C L U S I O N 144

Références bibliographiques 148

A n n e x e 1 : Les problèmes angulaires dans la diffusion plurale 152

A n n e x e 2 : Constantes universelles et relations pratiques 155

A n n e x e 3 : Extraits des tables de Bearden et Burr 157

A n n e x e 4 : Tableau périodique 159

oooooooooooooooooooooooooooooooooooooooo

INTRODUCTION

Dans la théorie des collisions, on distingue entre chocs élastiques, dans lesquels l'énergie cinétique des particules est conservée, et chocs inélastiques qui sont accompagnés d'une modification de l'énergie interne de l'une des particules au moins. Lorsqu'on bombarde un milieu matériel avec des électrons "rapides" (quelques dizaines de keV), l'énergie cédée dans les chocs élastiques avec les atomes est négligeable devant l'énergie des transitions électroniques excitées au cours des collisions inélastiques. Dans la limite des "petits" angles (inférieurs à environ 10 mrad pour des électrons de 50 keV), on peut considérer que la probabilité de diffusion élastique ne varie pas, tandis que la probabilité des chocs inélastiques, maximale pour $\Theta = 0$, décroît fortement avec l'angle de diffusion Θ. Comme nos conditions angulaires imposent des angles de diffusion inférieurs à 5 mrad environ, la probabilité pour que les électrons analysés subissent des chocs élastiques est négligeable par rapport à celle des chocs inélastiques.

Depuis plus d'un demi-siècle, de nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont été consacrés à l'étude des collisions entre les électrons et les constituants de la matière. L'utilisation de faisceaux d'électrons rapides a permis de développer des moyens d'étude qui font appel à des techniques expérimentales assez semblables : la microscopie électronique, la diffraction des électrons rapides et l'étude des spectres de pertes d'énergie. En microscopie, le rôle prépondérant de la diffusion élastique permet d'expliquer le contraste des images par des variations de l'épaisseur et de la densité suivant les régions de l'objet ; en effet, la probabilité des chocs inélastiques décroît trop vite avec l'angle de diffusion pour que les diaphragmes de contraste usuels permettent de tirer profit de la diffusion inélastique; celle-ci est considérée comme un effet parasite dans les images non filtrées en énergie. L'interférence entre les électrons diffusés élastiquement par un ensemble plus ou moins ordonné d'atomes peut donner lieu à un phénomène de diffraction lorsque le fais-

ceau électronique incident est suffisamment parallèle (cohérence latérale). Dans nos conditions habituelles, les premiers angles de Bragg sont supérieurs à 10 mrad. Dans la spectroscopie des pertes d'énergies, on mesure directement l'énergie transférée aux électrons plus ou moins liés de l'atome, de la molécule ou du solide ; le spectre de pertes d'énergie contient donc de nombreuses informations sur les excitations élémentaires du milieu traversé, notamment les transitions interbandes et les plasmons. Les spectres de pertes d'énergie peuvent être étudiés en analysant les électrons réfléchis près de la surface d'un échantillon : dans ce cas, chaque électron analysé parcourt dans l'échantillon une longueur mal définie avant de subir une ou plusieurs diffusions élastiques qui le dirigent vers l'analyseur. Alors, tous les électrons contribuant au spectre ont subi plusieurs collisions de natures différentes (diffusion plurale "mixte").

En microscopie électronique ou en diffraction, on peut séparer les deux types de diffusion en utilisant un filtre d'énergie ; en spectroscopie de pertes d'énergie, on peut éliminer la plupart des électrons diffusés élastiquement en n'analysant que les électrons très faiblement déviés.

Lorsque l'épaisseur de l'échantillon est grande par rapport aux libres parcours moyens associés à ces processus, l'accumulation statistique des chocs inélastiques permet de définir un pouvoir d'arrêt ainsi qu'une profondeur de pénétration.

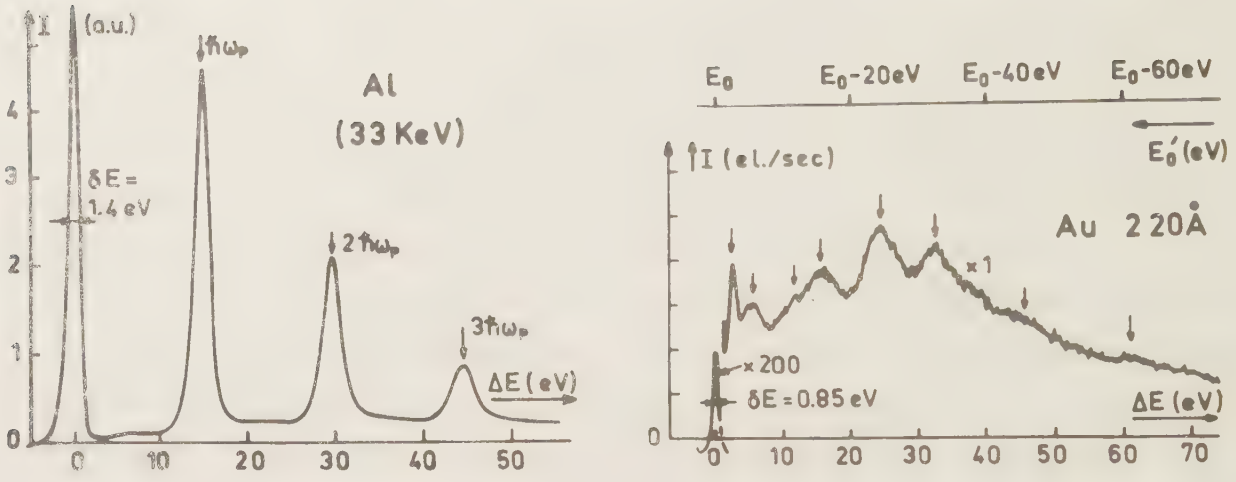
Par contre, si l'épaisseur est du même ordre ou inférieure au libre parcours moyen correspondant aux chocs les plus probables, le spectre de pertes d'énergie traduit surtout l'effet des diffusions simples (ou élémentaires ou uniques) et il est considéré comme essentiellement caractéristique de la matière traversée. Les premières pertes d'énergie ont été observées en 1914 par Franck et Hertz à travers des échantillons gazeux. Beaucoup plus tard, en 1941 , Ruthemann analysa les pertes d'énergie "caractéristiques" des électrons ayant traversé des films solides minces ; depuis lors, de nombreuses recherches ont été effectuées dans ce domaine tant sur des échantillons gazeux que sur des couches minces de toutes sortes : métaux, alliages, semi-conducteurs, isolants, solides anisotropes etc... Depuis les premières

expériences de Rudberg réalisées en 1930, l'analyse en énergie des électrons plus lents (énergie de l'ordre de 1 keV) diffusés par des échantillons épais solides ou liquides a aussi permis de mesurer les valeurs des principales pertes d'énergie "caractéristiques". Un certain nombre de monographies, d'articles de revue et de cours spécialisés ont été consacrés, en totalité ou en partie, à l'étude expérimentale et théorique des interactions inélastiques entre les électrons et la matière (1-6).

Comme nous le verrons plus loin, la probabilité de diffusion simple inélastique des électrons rapides est directement reliée à la fonction perte d'énergie, uniquement caractéristique du milieu traversé, $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon)$, où ε est la constante diélectrique complexe du milieu. Les expériences de pertes d'énergie couvrent une gamme d'énergie très riche en informations : depuis un eV jusqu'à plusieurs centaines d'eV, ce qui correspond en optique aux régions spectrales suivantes : proche infrarouge, visible, ultraviolet, ultraviolet à vide (V. U. V.) et rayons X mous. Dans ces domaines, l'absorption de photons permet d'exciter, dans le solide, des transitions intrabande, des transitions interbandes à partir de bandes externes (entre 2 et 30 eV par exemple) ou des transitions, à caractère plus atomique, à partir de niveaux d'énergie plus profonds (100 eV ou plus). Dans la région intermédiaire (30-100 eV) de nombreuses structures très marquées présentent certains caractères de transition atomique, sans que les effets du solide puissent être écartés à priori (par exemple, les transitions à partir des sous-couches 3p dans les métaux de transition de la première série), ce qui explique l'intérêt porté actuellement à l'étude de ces transitions.

En plus de ces transitions "individuelles" (individuelles en ce qui concerne l'électron "heurté"), les électrons peuvent exciter dans certaines substances (aluminium, par ex.) des oscillations collectives des électrons de conduction ou de valence. Dans le cas extrême de l'aluminium, où l'énergie du mode collectif est parfaitement bien définie, il est facile de distinguer les différents types de transition. Dans le spectre de pertes d'énergie, le mode collectif (plasmon de volume) correspond alors à une raie fine et largement prédominante (fig. 1 a). Mais, dans de nombreux spectres d'autres métaux, on n'observe aucune structure réellement prédominante (fig. 1 b) ; ainsi,

les cinq à six raies qu'on observe dans les métaux nobles entre 2 et 35 eV



a) b)

Figure 1

ne peuvent pas être interprétées aussi aisément que les structures du spectre de l'aluminium.

Dans les spectres de pertes d'énergie , l'ordonnée ("intensité") est en général donnée en unités arbitraires (fig. 1) : en fait, on mesure un nombre relatif ou absolu d'électrons ayant perdu l'énergie ΔE tout en étant déviés d'un angle imposé par la géométrie du spectromètre ; comme nous le verrons, cette intensité (nombre d'électrons par unité de temps) dépend de nombreux paramètres et n'est pas simplement proportionnelle à la fonction perte d'énergie. Par contre, les mesures optiques fournissent directement les grandeurs caractéristiques en valeur absolue (pouvoir réflecteur, coefficient d'absorption...) et la limite de résolution est souvent bien meilleure que dans les expériences de pertes d'énergie sans filtre. Mais il faut faire appel à plusieurs méthodes optiques différentes pour couvrir l'intervalle d'énergie qu'il est possible d'explorer d'un seul trait dans les spectres d'électrons. De plus, les mesures du pouvoir réflecteur utilisées vers les faibles énergies sont évidemment très sensibles à l'état de surface des échantillons, tandis que les spectres de pertes d'énergie et de photoabsorption explorent surtout l'intérieur de l'échantillon.

Récemment, J. Dow (7) a montré l'avantage qu'on peut tirer de la "dimension supplémentaire" des spectres de pertes d'énergie, à savoir le vecteur d'onde $\vec{q}$ de l'excitation, pour critiquer les théories collectives concer-

nant les structures très fines et aiguës ("spikes") observées au voisinage immédiat de certains seuils d'absorption : en effet, pour une énergie $\hbar\omega = \Delta E$ donnée, on peut faire varier, dans les expériences de pertes d'énergie, le module du vecteur d'onde, en imposant simplement des conditions angulaires particulières (8). Ceci n'est évidemment pas possible dans les expériences optiques où le module du vecteur d'onde $\vec{k}$ et ω sont liés de façon biunivoque.

Les interactions entre les électrons et la matière étant relativement très fréquentes pour les faibles transferts d'énergie ($\Delta E \leqslant 30$ eV), l'étude des excitations élémentaires créées par choc simple exige que les couches examinées soient très minces (moins de 1000 Å pour des électrons de moins de 1000 keV). Dans ce cas, une partie non négligeable des diffusions est due, surtout vers les faibles transferts d'énergie, à des excitations de surface (S sur la fig. 2). Mais même pour des couches très minces, la contribution des pertes par diffusion plurale est loin d'être négligeable et augmente assez

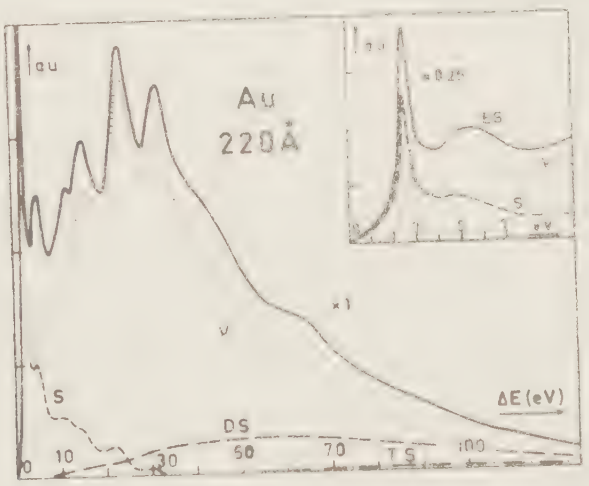


Figure 2 (x)

(x) Anticipant sur les résultats de l'analyse quantitative, nous avons porté sur la figure 2 les différentes composantes d'un spectre de perte d'énergie correspondant à une couche d'or très mince.

vite en importance relative vers les grands transferts d'énergie (DS, TS sur la figure 2). Un spectre expérimental est donc la superposition de ces différentes contributions et du spectre de diffusion unique en volume (V) qui est la seule composante proportionnelle à Im $(-1/\varepsilon)$. Aussi faut-il décomposer un spectre expérimental (ES) en ces différentes contributions :

$$ES = V + S + DS + TS + \ldots \qquad (1)$$

où DS et TS sont les contributions de diffusion double et triple.

Cette analyse quantitative étant plutôt difficile à réaliser en pratique, on se limite, dans beaucoup de travaux publiés jusqu'ici, à des méthodes assez empiriques et purement qualitatives pouvant être efficaces dans des cas particuliers.

A grande énergie ($\Delta E > 100$ eV), Colliex et Trebbia (9) obtiennent après une simple correction de "fond continu", les spectres des excitations des électrons 4 d dans un certain nombre de métaux de terres rares ; ces spectres sont très semblables, aux effets de diffusion plurale près, aux profils d'absorption optique. A plus faible énergie, cette méthode devient insuffisante parce que la fonction perte d'énergie multipliée par ω n'est plus équivalente au coefficient d'absorption μ (10). La méthode de correction des pertes plurales mise au point par Misell et al. (11), ne permet pas en fait, malgré son "élégance", de dégager des spectres de la première série de transition des profils d'excitations des électrons 3p meilleurs que ceux de Trebbia (10). Par ailleurs cette méthode peut diverger dans certains cas et faire apparaître parfois des structures inattendues à grande énergie.

Si on connaît les conditions angulaires, on peut déduire du spectre de diffusion simple en volume (V) la fonction perte d'énergie ; la connaissance de celle-ci sur un intervalle d'énergie suffisamment grand permet de déterminer la constante diélectrique complexe par une analyse de Kramers-Kronig.

Dans certains travaux, les diffusions de surface sont simplement ignorées, tandis que les contributions de diffusion plurale ne sont pas prises en compte. Lavilla et Mendlowitz (12) ont ainsi analysé des profils assez simples (Al, Ge, Be, polystyrène etc..) jusqu'à 30-40 eV. D'autres auteurs

(Villanove (13), Cazaux et ses collaborateurs (14)) rendent les diffusions de surface pratiquement négligeables en imposant des angles de diffusion différents de zéro, mais négligent toutes les contributions de diffusion plurale (étude de substances anisotropes). Frandon et al. (15) négligent les effets de surface et la diffusion plurale tout en analysant tous les électrons déviés d'un angle $\leqslant$ 1 mrad. Rechtin et Averbach (16) rendent les pertes de surface négligeables (Θ = 1.65 mrad) et utilisent une des méthodes de Misell et Jones (modifiée par l'introduction de paramètres ajustables) pour corriger les effets de diffusion plurale. Malheureusement, l'intensité des spectres corrigés par cette méthode est pratiquement nulle au-delà de 50 eV.

La première méthode d'analyse réellement quantitative a été mise au point par H. Raether et ses collaborateurs vers 1969 (17) et les premiers résultats, très encourageants, furent publiés à peine quelques mois après l'article de Hartley (18) qui examinait de façon très claire les principales difficultés dues aux contributions de diffusion plurale et de surface, mais promettait peu d'avenir à ce type de recherche.

Appliquée par Daniels (19) à l'étude d'un certain nombre de métaux de transition et des métaux nobles, la méthode quantitative de Raether consiste à calculer les spectres de diffusion double et à rendre les pertes de surface pratiquement négligeables en analysant seulement les électrons diffusés dans un faible angle solide autour de Θ = 0.7 mradian ou plus. De cette façon, l'intensité des électrons diffusés une seule fois en volume devient malheureusement très faible et décroît aussi relativement plus vite vers les pertes d'énergie élevées que dans les spectres obtenus en collectant les électrons diffusés entre Θ = O et Θ = 5 mradian, par exemple (fig. 3). En effet, l'intensité du spectre des pertes uniques en volume est proportionnelle au produit du facteur angulaire $F_\theta(\Delta E)$, caractéristique de la géométrie des faisceaux (voir chapitre III), par la fonction perte d'énergie Im $(-1/\varepsilon)$ caractéristique du milieu étudié. Pour un échantillon donné, le facteur angulaire $F_\theta(\Delta E)$ détermine l'intensité du spectre des pertes uniques en volume. La figure 3

contre que nos spectres seraient en moyenne plus de cent fois plus intenses

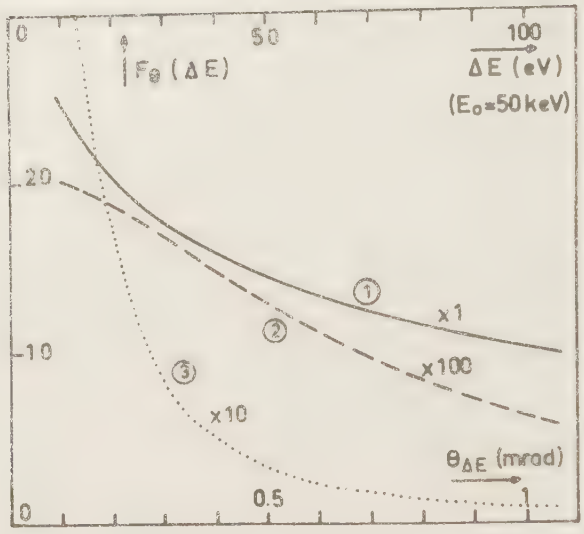


Figure 3 (x)

que les spectres obtenus autour de θ = 0.7 mradian (19), pour une même intensité du pic élastique.

Par ailleurs, nous avons déjà montré (20) que, dans le cas où le spectre de surface s'étend jusqu'à des énergies assez élevées (Au par exemple), il est difficile de rendre entièrement négligeables les pertes de surface, entre 6 et 20 eV environ, par les techniques citées plus haut.

La méthode quantitative de Raether présente deux inconvénients majeurs :

- elle nécessite l'utilisation d'un spectromètre spécial permettant de collecter seulement les électrons diffusés sous un angle différent de zéro.
- elle conduit à une très faible intensité en général (fig. 3) et plus particulièrement vers les grandes pertes d'énergie où $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon)$ décroît approximativement comme ΔE^{-3} ; en pratique, cette méthode est difficilement utilisable au-delà de 40-50 eV.

(x) La courbe 1 correspond à nos conditions expérimentales, la courbe 2 aux conditions de Daniels (19) (angle moyen de diffusion égal à 0.7 mrad. et ouverture angulaire égale à environ 0.3 mrad) et la courbe 3 correspond à la même ouverture angulaire que la courbe 2, mais à un angle de diffusion moyen nul.

Par conséquent, il nous a paru intéressant de développer une méthode d'analyse quantitative des spectres d'électrons diffusés entre 0 et 4-5 mrad par exemple, en tenant compte par le calcul de la contribution des diffusions de surface. Dans ces conditions, la grande majorité des électrons analysés remplissent pour le mieux la condition des grandes longueurs d'onde (ou q faible, voir chapitre I). Notre nouvelle méthode permet donc d'utiliser les spectromètres usuels et d'avoir par conséquent une bonne intensité jusqu'à des pertes d'énergie importantes (ΔE = 200 eV ou plus).

L'intérêt de l'analyse quantitative proposée est double :

- Premièrement, il est indispensable, pour la bonne compréhension des interactions entre les électrons et la matière, de décomposer le spectre expérimental en ses différentes contributions suivant l'équation (1) (fig. 2) et d'analyser le terme de volume V à l'aide de la théorie diélectrique pour comprendre l'origine des principales structures situées en-dessous de 35 eV dans les spectres qui ne montrent pas de raie largement prédominante correspondant à un mode collectif bien défini. Nous essayerons donc de comprendre la différence d'aspect frappante entre ces spectres (métaux nobles, certains métaux de transition) et les spectres possédant une raie de type plasmon dans la région de 10-25 eV (titane, vanadium, plomb et bismuth) dont la largeur varie entre 3 et 10 eV. En plus, la détermination quantitative des excitations de surface peut présenter un intérêt propre. Enfin, comme une partie importante du pouvoir d'arrêt des électrons est due aux transferts d'énergie assez modestes mais très fréquents (les pertes d'énergie les plus probables sont en effet comprises entre 10 et 50 eV), la connaissance plus précise du rôle de la diffusion plurale peut-être, à cet égard, très instructive.

- Deuxièmement, il n'est plus besoin de souligner l'intérêt propre de la détermination globale des constantes optiques en valeur absolue dans un domaine d'énergie étendu où l'origine, la position et la forme précise de nombreuses structures restent à établir.

Les difficultés de préparation des couches mises à part, les raisons ayant déterminé le choix des métaux étudiés ici sont multiples.

Pour les métaux de transition de la première série (Ti-Ni), les mesures optiques dans la région $\hbar\omega \leqslant 35\text{-}40$ eV sont assez rares et parfois peu sûres. Par ailleurs, il n'existait pas encore d'analyse quantitative des spectres de pertes d'énergie de ces métaux qui présentent un certain nombre de structures controversées (11, 21). Nous avons réalisé la première étude par transmission, sur un intervalle d'énergie étendu (2-120 eV), de l'ensemble des métaux de cette série.

Il était aussi intéressant d'examiner et de comparer entre eux les spectres de quelques métaux à bande d complète (métaux nobles, Bi, Pb) pour mettre en évidence le rôle des excitations de cette bande dans la région $\hbar\omega \leqslant 35$ eV.

Au delà de 35 eV, il était particulièrement souhaitable de compléter, par des techniques très différentes, les mesures de photoabsorption et de confirmer ainsi la forme et la position des structures très étudiées actuellement dans les métaux de transition de la première série (excitations des électrons 3p). En effet, l'analyse purement qualitative de ces spectres ne permet que d'avoir une vague idée de la forme de ces structures (10, 11).

Le fait que de nouvelles mesures de photoabsorption aient été entreprises très récemment dans les métaux nobles et le bismuth montre à l'évidence l'intérêt de pouvoir déterminer, à partir des spectres de pertes d'énergie, les profils d'absorption et de contribuer ainsi à une meilleure certitude expérimentale.

Pour l'iridium, il a été possible, pour la première fois, de réaliser des expériences de photoabsorption (LURE, (22)) et de pertes d'énergie (23) avec des couches préparées dans le même acte d'évaporation. Par ailleurs, nous avons déterminé, pour la première fois à notre connaissance, les courbes d'absorption dans le plomb, le palladium et l'uranium dans la région comprise entre 40 eV et 80-130 eV. En effet, les mesures de photoabsorption réalisées récemment dans l'uranium (23, 24) n'ont pas permis d'explorer de façon sûre ce domaine d'énergie à cause d'un éventuel recouvrement d'ordres dans le spectromètre à réseaux utilisé pour ce travail.

Pour la mise au point de notre méthode et notamment pour la partie qui concerne les corrections de pertes plurales, il était essentiel de pouvoir traîter des spectres de formes très diverses (Bi, Fe, Au par exemple) ; cependant nous avons surtout utilisé le spectre de l'or dans les différentes étapes de cette mise au point; à cause de la faible réactivité chimique de l'or, il était possible de comparer, avec une certaine sécurité, nos résultats avec les nombreuses mesures optiques effectuées sur des échantillons préparés dans des conditions parfois assez différentes des nôtres.

Mais, avant d'exposer notre méthode d'analyse et de présenter les résultats, il faut préciser les relations entre les grandeurs directement mesurables et les fonctions caractéristiques (Im $(-1/\varepsilon)$, μ, ε etc.) et décrire quelques modèles théoriques qui permettent de calculer ces fonctions et parfois de retrouver les résultats expérimentaux.

CHAPITRE I

INTERACTION DU RAYONNEMENT (PHOTONS, ELECTRONS RAPIDES) ET DE LA MATIERE SOLIDE.

En ce qui concerne la réponse du milieu à un rayonnement électromagnétique, nous pouvons considérer que nos échantillons se comportent comme des milieux isotropes ; en effet, toutes nos couches sont polycristallines et qui plus est, la plupart des métaux étudiés dans ce travail cristallisent dans un système cubique (à l'exception du titane, du manganèse, du cobalt, du bismuth et de l'uranium). Nous pouvons donc admettre que la constante diélectrique complexe est une grandeur scalaire dans tous les cas examinés dans ce travail.

Nous allons d'abord passer en revue ces grandeurs "phénoménologiques" qui permettent d'une part de définir et de relier entre elles des mesures provenant d'expériences souvent très différentes et d'autre part de comparer ces résultats aux valeurs calculées dans un modèle théorique "microscopique". Dans le cas où les mesures sont suffisamment précises et reproductibles, il est possible de vérifier la validité d'un modèle théorique dans le cadre d'une théorie plus générale. Une fois la validité du modèle acquise, il est possible d'interpréter, en termes théoriques, les observations expérimentales. Dans le cas des pertes d'énergie, il ne suffit pas que les mesures soient sûres par rapport aux aléas expérimentaux. mais il faut en plus qu'elles soient clairement reliées aux grandeurs caractéristiques du milieu. D'où la nécessité, comme nous venons de le voir, d'analyser les spectres pour éliminer les effets instrumentaux.

Toute notre analyse sera placée dans le cadre de la théorie diélectrique qui est, par définition, une étude macroscopique de la matière. Les excitations à caractère atomique prédominant ($\hbar\omega = \Delta E \geqslant 50$ eV par exemple) seront abordés dans la théorie générale des collisions en utilisant l'approxima-

tion de Born pour l'étude de la diffusion inélastique des électrons rapides. Dans les deux cas, absorption de photons ou diffusion d'électrons, l'approximation dipolaire sera appliquée.

Le but de ce chapitre n'est pas de décrire en détail toutes ces théories, mais seulement de montrer qu'on retrouve, par continuite, les expressions utilisées habituellement dans les calculs atomiques à partir de la théorie diélectrique. En particulier, la définition des forces d'oscillateur établie dans la théorie diélectrique nous permettra de relier la constante diélectrique complexe à grande énergie aux forces d'oscillateur atomiques. Par ailleurs, nous essayerons constamment de faire le parallèle entre l'absorption de photons et la diffusion inélastique des électrons rapides.

Rappelons enfin que si l'énergie d'un photon est comprise entre 2 et 200 eV, sa longueur d'onde dans le vide varie entre 6000 et 60 Å. L'analyse diélectrique semble donc parfaitement adaptée pour traîter la réponse du milieu dans ce domaine d'énergie.

I.A. REPONSE DU MILIEU AU RAYONNEMENT

yonnement électromagnétique (voir (25) par exemple)

Le champ électromagnétique est transversal par rapport à la direction de propagation du rayonnement définie par le vecteur d'onde $\vec{k}$. La constante diélectrique transversale ε_T décrit la réponse du milieu ; l'induction et le champ électrique, en un point donné, sont reliés par ε_T :

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_T \varepsilon_0 \vec{E}(t)$$

où ε_0 est la permittivité du vide.

Si le champ électrique est continu ou varie lentement, ε_T est une constante réelle définie dans les milieux diélectriques ($\vec{E}$ et $\vec{D}$ en phase) et traduit la polarisation du milieu. Si le champ électrique varie rapidement, le vecteur induction ne suit plus instantanément ses variations et, à l'instant t, il est fonction de la valeur prise par $\vec{E}$ à tous les instants antérieurs à t (principe de causalité) ; ε_T représente alors un opérateur intégral qu'on suppose linéaire :

$$\frac{1}{\varepsilon_0}\vec{D}(t) = \varepsilon_T\left[\vec{E}(t)\right] = \vec{E}(t) + \int_0^\infty f(t')\,\vec{E}(t-t')\,dt'$$

La transformée de Fourier de ε_T (t) est égale à :

$$\varepsilon_T(\omega) = 1 + \int_0^\infty f(t')\,e^{i\omega t'}\,dt' = \varepsilon_{T1}(\omega) + i\varepsilon_{T2}(\omega) \qquad (2a)$$

et on a :

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon_0\,\varepsilon_T(\omega)\,\vec{E}(\omega) \qquad (2b)$$

où $\vec{D}(\omega)$ et $\vec{E}(\omega)$ sont les composantes de Fourier de $\vec{D}$ (t) et de $\vec{E}$ (t). La fonction f(t') décrit la réponse du milieu ; la relation (2) permet d'étendre analytiquement $\varepsilon_T(\omega)$ au plan complexe $\omega + i\,\omega'$. Sur l'axe réel (ω), ε_{T2} est impair et ε_{T1} pair par rapport à ω :

$$\varepsilon_T(-\omega) = \varepsilon_T^*(+\omega)$$

ou bien :

$$\varepsilon_{T1}(-\omega) = +\varepsilon_{T1}(+\omega)$$

$$\varepsilon_{T2}(-\omega) = -\varepsilon_{T2}(+\omega)$$

Notons que $\varepsilon_T(\omega)$ ne dépend pas ici du vecteur d'onde $\vec{k}$, dont le module, pour un milieu isotrope donné, dépend uniquement de la fréquence ; si v_{ph} est la vitesse de phase, on a :

$$\omega = v_{ph}\,|\vec{k}| = 2\pi\nu$$

Quand $\hbar\omega$ varie entre 2 et 200 eV, $|\vec{k}|$ est compris entre environ 10^{-3} et 10^{-1} $\mathring{A}^{-1}$ (10^5 à 10^7 cm^{-1}).

Connaissant la constante diélectrique complexe, on peut déterminer toutes les fonctions optiques du milieu (dans la suite, nous écrirons simplement $\varepsilon_T = \varepsilon = \varepsilon_1 + i\,\varepsilon_2$) :

- l'indice de réfraction complexe :

$$\tilde{n} = n + i\chi = n\left(1 + i\frac{\chi}{n}\right) = \sqrt{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2}$$

où

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}\left[\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}\right]}$$

$$\chi = \sqrt{\frac{1}{2}\left[-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}\right]}$$

ou bien :

$$\varepsilon_1 = n^2 - \chi^2$$

$$\varepsilon_2 = 2n\chi$$

(3)

où :

n est l'indice de réfraction réel

χ le coefficient d'extinction et

χ/n l'indice d'absorption.

Le coefficient d'absorption optique (linéaire) μ est défini par :

$$dI = -\mu I(z)\, dz \qquad (4)$$

où I (z) est l'intensité du faisceau lumineux en z et dI l'affaiblissement dû à l'absorption dans la tranche de matière d'épaisseur dz. Si I_o est l'intensité au point z = o, on a :

$$I(z) = I_o e^{-\mu z} \qquad (5)$$

Cette relation permet de relier μ à $\tilde{n}$ ou ε :

$$\mu = \frac{2\omega}{c}\chi = \frac{1}{nc}\omega\varepsilon_2$$

Le pouvoir réflecteur sous incidence normale est égal à

$$R_N = \frac{(n-1)^2 + \chi^2}{(n+1)^2 + \chi^2}$$

si le milieu extérieur est le vide.

D'après Landau et Lifchitz (25), la densité de force d'oscillateur, rapportée à l'unité de volume est égale à :

$$f(\omega) = \frac{m}{2\pi^2 e^2}\,\omega\,\varepsilon_2$$

Si le solide ne contient qu'un seul type d'atomes, on peut rapporter cette densité à l'atome en la divisant par le nombre d'atomes par unité de volume (N_{at} = 6.02252 x 10^{23} x masse volumique/masse atomique) :

$$\frac{df(\omega)}{d\omega} = \frac{m}{2\pi^2 e^2 N_{at}}\,\omega\,\varepsilon_2 = \frac{mc}{2\pi^2 e^2 N_{at}}\,n\mu \qquad (6)$$

L'intégration de cette expression permet de définir le nombre effectif d'électrons "ayant contribué aux excitations du milieu jusqu'à la fréquence $\omega_o/2\pi$ " :

$$n_{eff}(\omega_o) = \int_0^{\omega_o} \frac{df(\omega)}{d\omega}\,d\omega = A_o \int_0^{\hbar\omega_o} \hbar\omega\,\varepsilon_2(\hbar\omega)\,d\hbar\omega = n_{eff}^{\varepsilon_2}(\hbar\omega_o) \qquad (7)$$

où : $A_o = \frac{m}{2\pi^2 e^2 \hbar^2 N_{at}} = 0.000767\ \frac{\text{masse atomique}}{\text{masse volumique}}$

Dans la limite $\omega_o \to \infty$, $n_{eff}^{\varepsilon_2}$ tend vers le nombre total d'électrons par atome Z (nombre atomique) et la relation (7) devient la règle de somme de Thomas-Reiche-Kuhn :

$$\sum_n f_n = Z$$

où les f_n représentent aussi bien les forces d'oscillateur discrètes que les densités de force d'oscillateur qu'il faut intégrer $\int_0^\infty \frac{df}{d\omega}\,d\omega$.

Il existe des règles de sommes partielles concernant les différentes sous-couches atomiques qui ne sont valables que sous certaines conditions, tandis que seule la règle de somme "totale" est rigoureuse. Mais dans les courbes $n_{eff}^{\varepsilon_2}$ expérimentales on ne peut pas toujours distinguer sans ambiguïté la contribution des différentes sous-couches ; ces courbes ne peuvent donc donner que des indications qualitatives, à condition que le domaine d'énergie soit suffisamment grand (26).

En général, la mesure du pouvoir réflecteur est effectuée pour $\hbar\omega \leqslant 40$ eV environ. Pour déterminer n et χ et ensuite ε_1 et ε_2 à l'aide

des relations (3), il est possible d'utiliser une analyse de Kramers-Kronig si R_N est connu sur un intervalle d'énergie assez important. Sinon, on peut mesurer le pouvoir réflecteur sous plusieurs incidences et en déduire, pour chaque fréquence, n et χ.

A plus grande énergie ($\hbar\omega \gtrsim 40$ eV environ), il est difficile de réaliser des mesures précises du pouvoir réflecteur à cause de ses très faibles valeurs. Pour les énergies supérieures à 30 ou 40 eV, on mesure plutôt la transmission et on en déduit le coefficient d'absorption μ . Ceci suppose que l'épaisseur est connue et que le pouvoir réflecteur est négligeable devant l'unité.

I.A.2. Rayonnement d'électrons rapides (réf. (2))

a) Définition de la constante diélectrique longitudinale (27, 28)

L'électron "sonde" induit des fluctuations de densité de charge dans le milieu traversé qui tendent à s'opposer et à faire écran au champ de l'électron lui-même. Soit $-e\rho_{ext}(\vec{r}, t)$ la densité de charge, fonction du temps et de l'espace, de l'électron incident (par exemple une fonction delta $-e\frac{\vec{r}}{|\vec{r}|}\delta(|\vec{r}|-vt)$: soit $\rho_{ext}(\vec{q}, \omega)$ les composantes de Fourier dans l'espace les vecteurs d'onde $\vec{q}$ et de la fréquence ω :

$$\rho_{ext}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{q},\omega} \rho_{ext}(\vec{q}, \omega)\, e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r} - \omega t)}$$

Les transformées de Fourier des équations de Poisson sont alors,

$$i\,\vec{q}\cdot\vec{D}(\vec{q}, \omega) = -e\,\rho_{ext}(\vec{q}, \omega)$$

$$i\,\vec{q}\cdot\vec{E}(\vec{q}, \omega) = -\frac{e}{\varepsilon_0}\left[\rho_{ext}(\vec{q}, \omega) + \langle\rho(\vec{q}, \omega)\rangle\right]$$

en supposant que la densité de charge moyenne est nulle en l'absence de charges extérieures. $\langle\rho(\vec{q}, \omega)\rangle$ représente la densité de charge induite par le projectile dans le milieu. Les relations précédentes montrent que le vecteur induction $\vec{D}(\vec{q}, \omega)$ et le champ électrique $\vec{E}(\vec{q}, \omega)$ sont essentiellement longitudinaux. Leur rapport est donc une grandeur scalaire(dans un milieu isotrope)qui, par analogie avec la relation (2) permet de définir la constante diélectrique longitudinale $\varepsilon_L(\vec{q}, \omega)$ (appelée parfois constante diélectrique "généralisée").

$$\varepsilon_L(\vec{q},\omega) = \frac{1}{\varepsilon_0}\frac{\vec{D}(\vec{q},\omega)}{\vec{E}(\vec{q},\omega)} = \frac{\rho_{ext}(\vec{q},\omega)}{\rho_{ext}(\vec{q},\omega) + \langle\rho(\vec{q},\omega)\rangle}$$

ou bien : $$\frac{1}{\varepsilon_L(\vec{q},\omega)} - 1 = \frac{\langle\rho(\vec{q},\omega)\rangle}{\rho_{ext}(\vec{q},\omega)} = K(\vec{q},\omega) \qquad (8)$$

La relation (8) définit la constante diélectrique longitudinale à condition d'imposer des conditions aux limites de type causal (la réponse du milieu suit dans le temps, comme dans le cas des photons, l'introduction de la charge extérieure) : $K(\vec{q},\omega)$ doit donc tendre vers zéro quand ω tend vers l'infini.

Par un calcul de perturbation au 1er ordre dépendant du temps, Pines (2) donne l'expression "microscopique" générale de la constante diélectrique :

$$\mathcal{R}e\left(\frac{1}{\varepsilon_L(\vec{q},\omega)}\right) = 1 + \frac{8\pi e^2}{\hbar q^2}\sum_n{}' \left|(\rho^*_{\vec{q}})_{no}\right|^2 \frac{\omega_{no}}{\omega^2 - \omega_{no}^2} \qquad (9)$$

$$\mathcal{I}m\left(\frac{1}{\varepsilon_L(\vec{q},\omega)}\right) = -\frac{4\pi^2 e^2}{\hbar q^2}\sum_n \left|(\rho^*_{\vec{q}})_{no}\right|^2 \delta(\omega - \omega_{no}) \qquad (10)$$

Dans ces expressions, les éléments de matrice $(\rho^*_{\vec{q}})_{no} = \langle\Psi_n|\sum_j e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j}|\Psi_o\rangle$ sont relatifs aux fonctions d'ondes exactes de l'Hamiltonien du système et $\hbar\omega_{no} = E_n - E_o$ est l'énergie exacte de transition entre l'état fondamental Ψ_o et l'état final Ψ_n. L'opérateur $\rho_{\vec{q}} = \sum_j e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_j}$ est la composante de Fourier de la densité de charge du système : $\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} \rho_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = \sum_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j)$. L'indice prime dans l'expression (9) signifie qu'on prend la partie principale de la somme qui diverge pour $\omega = \omega_{no}$.

Si nous posons la force d'oscillateur généralisée égale à :

$$F_{no}(\vec{q}) = \frac{2m\omega_{no}}{\hbar N_{at}} \cdot \frac{1}{q^2}\left|(\rho^*_{\vec{q}})_{no}\right|^2 \qquad (11)$$

on a :

$$\mathcal{R}e\left(\frac{1}{\varepsilon_L(\vec{q},\omega)}\right) = 1 + \frac{4\pi e^2 N_{at}}{m}\sum_n{}' \frac{F_{no}(\vec{q})}{\omega^2 - \omega_{no}^2} \qquad (12)$$

$$\mathrm{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon_L(\vec{q},\omega)}\right) = \frac{2\pi^2 e^2 N_{at}}{m} \sum_n \frac{F_{no}(\vec{q})\,\delta(\omega-\omega_{no})}{\omega_{no}} \qquad (13)$$

En multipliant la relation (13) par ω et en intégrant de O à l'infini, on trouve la règle de somme :

$$\sum_n \int_0^\infty \frac{F_{no}(\vec{q})\,\omega\,\delta(\omega-\omega_{no})}{\omega_{no}}\,d\omega = \int_0^\infty \omega\,\mathrm{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon_L(\vec{q},\omega)}\right)d\omega \qquad (14)$$

ce qui donne :

$$\sum_n F_{no}(\vec{q}) = N = \frac{m}{2\pi^2 e^2 N_{at}} \int_0^\infty \omega\,\mathrm{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon_L(\vec{q},\omega)}\right)d\omega \qquad (15)$$

Ces forces d'oscillateurs correspondent donc à la même dimension que la densité de force d'oscillateur définie par la relation (6). $F_{no}(\vec{q})$ représente aussi bien les transitions discrètes que les transitions vers un continuum ; dans ce dernier cas on remplace $F_{no}(\vec{q})$ par $\frac{dF(\vec{q},\omega)}{d\omega}$ et les sommes par des intégrales dans les relations (12) et (13). Dans le cas où le milieu solide est représenté par un gaz d'électrons libres ("jellium"), N représente le nombre d'électrons libres par atome. Mais, si l'on tient compte de tous les électrons libres ou liés, N est égal au nombre atomique Z. Nous pouvons donc remplacer les relations (12) et (13) par :

$$\mathrm{Re}\left(\frac{1}{\varepsilon_L(\vec{q},\omega)}\right) = 1 + \frac{4\pi e^2 N_{at}}{m}\,\mathcal{P}\int_0^\infty \frac{dF(\vec{q},\omega')}{d\omega'}\,\frac{d\omega'}{\omega^2-\omega'^2} \qquad (16)$$

$$\mathrm{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon_L(\vec{q},\omega)}\right) = \frac{2\pi^2 e^2 N_{at}}{m}\,\mathcal{P}\int_0^\infty \frac{dF(\vec{q},\omega')}{d\omega'}\,\delta(\omega-\omega')\,d\omega' = \frac{2\pi^2 e^2 N_{at}}{m\omega}\,\frac{dF(\vec{q},\omega)}{d\omega} \qquad (17)$$

ou bien :

$$\mathrm{Re}\left(\frac{1}{\varepsilon_L(\vec{q},\omega)}\right) = 1 + \frac{2}{\pi}\,\mathcal{P}\int_0^\infty \mathrm{Im}\left(\frac{+1}{\varepsilon_L(\vec{q},\omega')}\right)\frac{\omega'}{\omega'^2-\omega^2}\,d\omega' \qquad (18)$$

De la même façon que l'équation (6) relie la densité de force d'oscillateur optique à $\varepsilon_2 = \mathrm{Im}(\varepsilon)$, la relation (17) permet d'exprimer la densité de force d'oscillateur généralisée en fonction de $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon)$. La relation (18) est l'une des relations de dispersion (ou de Kramers-Kronig) que nous

allons étudier plus loin dans le cas général.

Il faut noter que les relations (9) à (18)sont définies de façon tout à fait générale : nous allons décrire dans la suite quelques uns des modèles qui permettent de calculer les valeurs de toutes ces fonctions en faisant certaines hypothèses sur la forme de l'hamiltonien, les fonctions d'ondes etc...

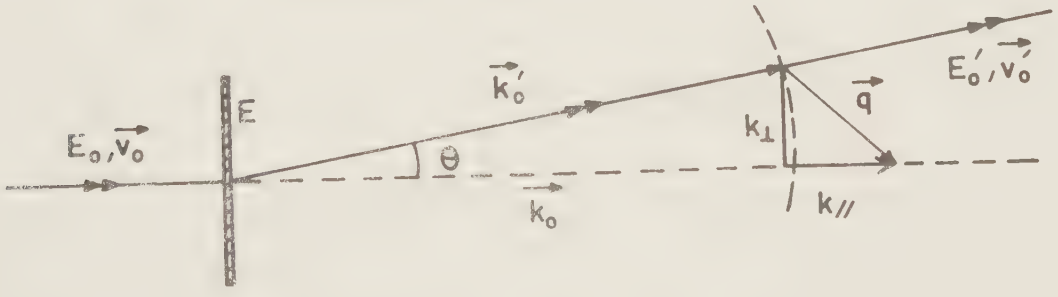
b) La section efficace de diffusion inélastique.

Pour une densité de charges ρ_{ext} arbitrairement faible, on peut calculer $\langle \rho(\vec{q},\omega) \rangle$ dans la théorie des perturbations dépendant du temps et relier la fonction perte d'énergie $\mathrm{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon_L(\vec{q},\omega)}\right)$ à la probabilité $W(\vec{q},\omega)$ par unité de temps pour qu'un électron incident transfère au milieu l'énergie $\hbar\omega = \Delta E$ et la quantité du mouvement $\hbar\vec{q}$:

$$W(\vec{q},\omega) = cte \cdot \frac{1}{q^2} \cdot \mathrm{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon_L(\vec{q},\omega)}\right) \qquad (19)$$

Avant de définir la section efficace de diffusion inélastique, il faut préciser la géométrie du choc.

Soient $\vec{v_o}, E_o$ et $\vec{v_o'}, E_o'$ la vitesse et l'énergie de l'électron rapide avant et après la diffusion dans la direction Θ ; soient $\Delta E = \hbar\omega$ et $\hbar\vec{q}$ les transferts d'énergie et de quantité de mouvement $\left(\Delta E \ll E_o \text{ et } q \ll \frac{m v_o}{\hbar}\right)$.



Alors on a : $\vec{p_o} = \hbar\vec{k_o} = m\vec{v_o}$ et $E_o = \frac{1}{2} m v_o^2 = \frac{\hbar^2}{2m} k_o^2$

La conservation de l'énergie implique :

$$E_o - E_o' = \Delta E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_o^2 - k_o'^2\right)$$

et la conservation de la quantité de mouvement impose :

$$\hbar(\vec{k_o} - \vec{k_o'}) = \hbar\vec{q}$$

L'expression de ΔE devient alors :

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_o^2 + 2\vec{k_o'}\cdot\vec{q} + q^2 - k_o'^2\right)$$

Soient $k_{//}$ et $k_\perp$ les composantes de $\vec{q}$ parallèle et perpendiculaire à la direction de l'électron incident ; dans nos conditions ($q << k_o \simeq k_o'$) on peut négliger q^2 devant $k_o k_{//}$, on a :

$$\vec{k_o'}\cdot\vec{q} \simeq k_o k_{//} \simeq \frac{m}{\hbar^2}\Delta E$$

En posant : $\Theta_{\Delta E} = \frac{\Delta E}{2E_o} = \frac{\hbar\omega}{2E_o}$ on obtient :

$$k_{//} = k_o\Theta_{\Delta E} = \frac{\omega}{v_o} \qquad (20)$$

Comme par ailleurs : $k_\perp \simeq k_o\Theta$ (21)

on a finalement :

$$q^2 = k_\perp^2 + k_{//}^2 = k_o^2(\Theta^2 + \Theta_{\Delta E}^2) \qquad (22)$$

Soit N_d le nombre de centres diffuseurs par unité de volume ; alors la section efficace différentielle de diffusion inélastique est égale à (29, 30) :

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega\, dq}\, d\omega\, dq = \frac{2e^2}{\pi\hbar v_o^2 N_d}\cdot\frac{1}{q}\cdot \mathrm{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon_L(\vec{q},\omega)}\right) d\omega\, dq$$

Dorénavant nous utiliserons le système d'unités C. G. S. électrostatique où $\varepsilon_o = \frac{1}{4\pi}$ et où le premier rayon de Bohr a_o est égal à $\frac{\hbar^2}{e^2 m} = 0.529\ \text{Å}$.

En différenciant (22) pour ΔE = cte on a :

$$dq = \frac{k_\perp}{q}\, dk_\perp$$

et en remplaçant q^2 par $k_o^2(\Theta^2+\Theta_{\Delta E}^2)$, on obtient

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega\, dk_\perp}\, d\omega\, dk_\perp = \frac{e^2}{\pi^2\hbar v_o^2 N_d}\cdot\frac{1}{\Theta^2+\Theta_{\Delta E}^2}\cdot\frac{2\pi k_\perp dk_\perp d\omega}{k_o^2}\,\mathrm{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon_L}\right)$$

ou bien en remplaçant $dk_\perp = k_o\, d\Theta$ (relation 21)

$$\frac{d^2\sigma}{d\hbar\omega\, d\Theta}\, d\hbar\omega\, d\Theta = \frac{e^2}{\pi^2\hbar v_o^2}\cdot\frac{1/N_d}{\Theta^2+\Theta_{\Delta E}^2}\cdot\mathrm{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon_L}\right) 2\pi\Theta\, d\Theta\, d\hbar\omega$$

Or, $\hbar\omega = \Delta E$ et $d\Omega \simeq 2\pi\theta\, d\theta$ est l'élément d'angle solide ($\theta << 1$) :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Delta E\, d\Omega} d\Delta E\, d\Omega = \frac{1/N_d}{2\pi^2 a_o E_o} \times \frac{1}{\theta^2 + \theta_{\Delta E}^2} Im\left(-\frac{1}{\varepsilon_L}\right) d\Delta E\, d\Omega \qquad (23)$$

Cette expression qui a la dimension d'une surface, représente la section efficace différentielle pour qu'un électron soit diffusé dans un élément d'angle solide $d\Omega$ autour de la direction définie par θ tout en perdant une énergie comprise dans l'intervalle $d\Delta E$ autour de ΔE.

Le nombre de diffusions, par unité de temps, dans une tranche d'épaisseur dz est alors égal à :

$$d N_{d\Delta E, d\Omega} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Delta E\, d\Omega} d\Delta E\, d\Omega \cdot N_{at} \cdot dz\right) \cdot N_{E_o}$$

en posant $N_d = N_{at}$; N_{E_o} est le nombre d'électrons incidents par unité de temps. Le terme entre parenthèses représente alors la probabilité pour qu'un électron soit diffusé dans un élément d'angle solide $d\Omega$ autour de θ tout en perdant une énergie comprise dans un intervalle $d\Delta E$ autour de ΔE.

La probabilité pour qu'un électron soit diffusé dans un angle solide fini Ω, le transfert d'énergie ΔE étant compris dans une "tranche spectrale" $[\Delta E]$ de largeur finie est alors égale à :

$$\frac{d N_{[\Delta E],\Omega}}{N_{E_o}} = \left(\int_{[\Delta E]}\int_{\Omega} \mathcal{P}(\Delta E, \theta)\, d\Delta E\, d\Omega\right) dz = \left(\frac{dW}{dz}\right) dz \qquad (24)$$

et le terme entre parenthèses a la dimension de l'inverse d'une longueur : c'est une densité de probabilité obtenue en intégrant

$$\mathcal{P}(\Delta E, \theta) = \frac{N_{at}\, d^2\sigma}{d\Delta E\, d\Omega} = \frac{1}{2\pi^2 a_o E_o} \times \frac{1}{\theta^2 + \theta_{\Delta E}^2} \times Im\left(\frac{-1}{\varepsilon_L}\right) \qquad (25)$$

par rapport à ΔE et Ω.

La différence fondamentale, par rapport à l'absorption optique, est que l'intensité N_{E_o} du faisceau primaire ne varie pratiquement pas en fonction de z (pour une couche mince), contrairement à I (z) ; en effet, un électron rapide peut subir plusieurs diffusions successives tout en conservant pratiquement la même énergie ($E_o \gg \Delta E$). En intégrant la densité de probabilité (rel. (24))

entre 0 et z, nous n'obtenons pas une probabilité de diffusion, mais le nombre moyen de diffusions par électron incident dans une couche homogène d'épaisseur z :

$$\frac{\langle N \rangle}{N_{E_0}} = z \int_{[\Delta E]} \int_{\Omega} \nu(\Delta E, \theta)\, d\Delta E\, d\Omega = \frac{z}{\ell([\Delta E], \Omega)} \qquad (26)$$

La densité de probabilité $\frac{dW}{dz}$ correspondant à l'intervalle $[\Delta E]$, Ω, qui a la même dimension que le coefficient de photoabsorption μ est égale à l'inverse du libre parcours moyen $\ell([\Delta E], \Omega)$:

$$\frac{dW}{dz} = \frac{1}{\ell([\Delta E], \Omega)} = N_{at}\, \sigma([\Delta E], \Omega) \qquad (27)$$

et on écrit parfois :

$$\nu(\Delta E, \theta) = \frac{d^2\left(\frac{1}{\ell}\right)}{d\Delta E\, d\Omega} \qquad (28)$$

Remarque :

Les relations (19) et (23) ont été établies en mécanique quantique par plusieurs auteurs dans l'approximation de Born (2, 31). Les calculs classiques de Landau (25) et semi-classiques de Ritchie (32) donnent, en mécanique classique, l'énergie perdue par l'électron incident dans le champ induit par son passage à travers le milieu. Tous ces travaux aboutissent à la même relation entre la section efficace de diffusion inélastique et la constante diélectrique.

Ces relations sont valables tant que la vitesse v_o de l'électron incident reste faible devant c. En effet, dans ces calculs on utilise l'équation de Poisson pour décrire le champ associé à la particule incidente. Landau (25) a fait le premier un calcul relativiste en utilisant les équations de Maxwell pour déterminer la réponse du milieu ; dans les nouvelles expressions ainsi obtenues, on a ($\beta = v_o/c$) :

$$\mathrm{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon} + \frac{\beta^2 c^2 q^2 - \omega^2}{c^2 q^2 - \omega^2 \varepsilon}\right) \qquad (29)$$

à la place de $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon)$ dans les relations (19) à (23). Il est facile de montrer que le deuxième terme est égal à :

$$\mathrm{Im}\left(\frac{\beta^2 \theta^2}{\theta^2 + \theta_{\Delta E}^2} \cdot \frac{1}{\left[\theta^2 + \theta_{\Delta E}^2 (1 - \beta^2 \varepsilon)\right]}\right) \qquad (30)$$

Les calculs de Fano (31) donnent exactement le même résultat. Le deuxième terme qui tend vers zéro quand $\beta \to o$ correspond aux excitations "transversales" pouvant donner naissance au rayonnement Çerenkov, tandis que le premier terme (non relativiste) décrit les excitations "longitudinales" (31). Le rayonnement Çerenkov peut être observé lorsque $v_o > \frac{\omega}{\sqrt{\varepsilon_1}}$ et ε_2 très faible, c'est à dire lorsque :

$$\beta^2 \varepsilon_1 \gg 1 \quad \text{et} \quad \varepsilon_2 \ll 1$$

Mais, même si ces conditions ne sont pas remplies, le deuxième terme peut contribuer de façon non négligeable à la section efficace de diffusion.

I. A. 3. Comparaison entre les deux types de réponse.

Nous allons discuter les résultats précédents en distinguant deux domaines d'énergie : le domaine où ε_1 présente des structures assez marquées et la région spectrale $\hbar\omega \gg 100$ eV environ que nous appellerons dans la suite le domaine des grandes énergies ; comme nous le verrons plus loin, ε_1 y tend rapidement vers 1 quand l'énergie croît, et à la limite, les différentes sections efficaces ne dépendent plus que de la partie imaginaire de ε .

a) ε_1 présente des structures importantes (en général $\hbar\omega \leqslant 100$ eV).

A la limite, pour de grandes longueurs d'onde ou de faibles valeurs de q, la constante diélectrique longitudinale tend vers la constante transversale (2) :

$$\varepsilon_L(0,\omega) = \varepsilon(\omega)$$

Dans nos expériences, en dessous de 100 eV et pour $\Theta = O$, q reste inférieur à 0. 1 $\mathring{A}^{-1}$: nous pouvons donc admettre que la condition des grandes longueurs d'ondes est satisfaite, au moins pour la grande majorité des électrons collectés dans l'analyseur. Dans la suite, nous remplacerons donc souvent $\varepsilon_L(\vec{q},\omega)$ par $\varepsilon(\omega)$ sans donner d'autre justification.

α) Absorption de photons

En dessous de 2-3 eV, la contribution des transitions intrabande est très importante dans ε_2 et un peu moins dans $\frac{df(\omega)}{d\omega}$: ces fonctions

décroissent rapidement, quand l'énergie augmente, jusqu'à l'apparition de transitions interbandes qui peuvent couvrir un intervalle assez important (de 1 eV à plusieurs dizaines d'eV). Les structures de $\frac{df(\omega)}{d\omega}$ se retrouvent sous une forme quelque peu modifiée dans les courbes d'absorption ($\mu \propto \frac{1}{m}\omega\varepsilon_2$), car l'indice n peut varier de façon importante à faible énergie.

β)Diffusion d'électrons rapides

Même si la condition des grandes longueurs d'onde est largement vérifiée, le spectre de diffusion inélastique reste fondamentalement différent du spectre d'absorption optique ; en effet, quand $q \to o$, on a :

$$\mathcal{I}m\left(\frac{-1}{\varepsilon_L}\right) \to \mathcal{I}m\left(\frac{-1}{\varepsilon}\right) = \frac{\varepsilon_2}{|\varepsilon|^2} \neq \varepsilon_2 = \mathcal{I}m(\varepsilon)$$

Cette relation montre que la probabilité d'exciter des transitions individuelles est faible lorsque $|\varepsilon| > 1$ (condition réalisée dans l'or, par exemple, jusqu'à 30 eV environ). Dans ces conditions, il arrive qu'un maximum de $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon)$ corresponde à un minimum de ε_2 ou de $\omega\varepsilon_2$.

Quand ε_2 est très faible dans la région où $\varepsilon_1 = O$, la fonction perte d'énergie peut présenter une résonance très marquée (excitation d'un plasmon de fréquence ω_p) ; dans la région de ω_p, le métal doit donc se comporter comme un gaz d'électrons libres (avec une très faible probabilité de transitions interbandes) ; or, dans les métaux que nous avons étudiés, ε_2 n'est presque jamais très faible dans la région de ω_p.

Comme les transitions interbandes se traduisent par des structures de ε_1, ε_2 (fig. 4), on doit retrouver leurs empreintes dans la fonction perte d'énergie. Même dans l'exemple schématique de la figure 4, on voit que la transition interbandes placée arbitrairement à 10 eV conduit à un minimum de Im (-1/ε) vers 10-11 eV et un maximum vers 7.5 eV.

Dans tous les cas, la fonction perte d'énergie $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon)$ est nulle à l'origine ; dans les métaux, elle décroît très vite vers les faibles énergies, car ε_1 devient fortement négatif et $\varepsilon_2 \to +\infty$ quand $\Delta E = \hbar\omega \to O$ (fig. 4). Les conséquences pratiques sont les suivantes :

- l'extrapolation vers l'origine de $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon)$ est très facile (contrairement à celle de ε_2) et entraîne peu d'incertitudes dans le calcul des relations de dispersion (voir plus loin) ;

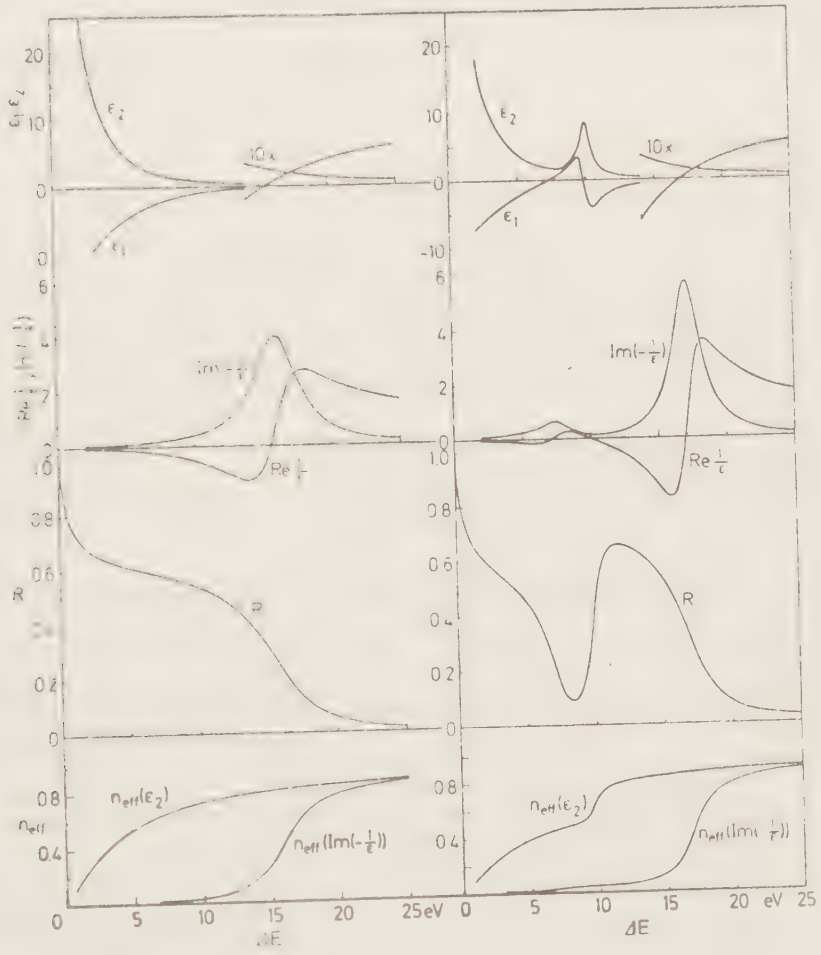


Figure 4 (x)

- la région $\hbar\omega \leqslant 2$ eV est très difficile à explorer en perte d'énergie à cause des faibles valeurs de $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon)$ et à cause du "pied" du pic élastique qui risque de se superposer au véritable spectre inélastique. L'utilisation d'un filtre de vitesse permet dans certains cas d'explorer une partie de cette région.

(x) A gauche : la constante diélectrique complexe d'un gaz d'électrons libres d'après le modèle de Drude (avec $\hbar\omega_p = 16$ eV et $\hbar\,\tau^{-1} = 4$ eV) et les différentes fonctions qui en sont déduites.
A droite : un oscillateur (avec $\hbar\omega_i = 10$ eV et $\tau_i = 6.6\ 10^{-16}$s) est superposé à la constante diélectrique du gaz d'électrons libres (figure extraite de (17)).

b) Domaine des grandes énergies ($\hbar\omega \gg$ 100 eV environ)

A titre d'exemple, ε_1 est égal à 0.85 à 100 eV dans l'or et tend de façon monotone vers 1 lorsque l'énergie augmente (ε_1 = 0.97 à 190 eV). Un seul paramètre (ε_2) permet alors de décrire l'interaction des électrons ou des photons avec la matière. Nous allons montrer comment ε_2 est reliée dans ce cas limite aux sections efficaces de photoionisation (calculs atomiques).

α) Absorption de photons

Lorsque $\varepsilon_1 \longrightarrow 1$, la formule (6) devient :

$$\varepsilon_2 = 2\chi = \frac{c}{\omega}\mu = \frac{2\pi^2 e^2 N_{at}}{m\omega} \times \frac{df(\omega)}{d\omega} \qquad (31)$$

ou bien

$$\mu = \frac{2\pi^2 e^2 N_{at}}{mc} \times \frac{df(\omega)}{d\omega} \qquad (32)$$

Pour les grandes énergies $\hbar\omega$ qui correspondent à des transitions à partir de niveaux relativement profonds, il est souvent justifié de calculer les forces d'oscillateur ou les sections efficaces dans un modèle atomique. Dans ce cas, l'environnement d'un atome dans un solide se traduit en première approximation par une faible perturbation de la fonction d'onde de l'électron lié. De plus, on néglige dans les calculs atomiques les variations de la densité de l'état final ainsi que les effets de diffusion par le solide de l'électron éjecté. Le formalisme diélectrique devient alors sans objet et le coefficient d'absorption est simplement égal à N_{at} fois la section efficace atomique σ :

$$\mu = N_{at}\,\sigma$$

La relation (31) devient :

$$\varepsilon_2 = \frac{c\,N_{at}}{\omega}\sigma \qquad \text{soit} \qquad \sigma = \frac{\pi\hbar e^2}{mc} \times \frac{df(\omega)}{d\omega}$$

Dans l'approximation dipolaire ($\vec{k}_i \cdot \vec{r}_j \ll 1$, $\vec{r}_j$ étant le rayon vecteur de l'électron "actif"et $\vec{k}$ le vecteur d'onde associé au photon incident), la section efficace de photoionisation peut être écrite de la façon suivante (33, 34) :

$$\sigma_v(h\nu) = \frac{2e^2}{mc^2\nu} \sum_{i,f} \left| \langle \Psi_f | T_v | \Psi_i \rangle \right|^2 \qquad (33)$$

où Ψ_i est la fonction d'onde de l'atome dans son état initial et Ψ_f la fonction d'onde décrivant l'ion et l'électron éjecté dans le continuum, la somme étant étendue à tous les états initiaux d'énergie E_i et les états finaux d'énergie E_f tel que l'énergie $h\nu$ du photon absorbé soit égale à $E_f - E_i$. L'opérateur "vitesse du dipôle" T_V est égal à :

$$T_V = \sum_{j=1}^{N} \vec{p}_j \cdot \vec{\mathcal{E}}^{(\vec{\omega})}$$

où la somme s'étend aux N électrons de l'atome dont la quantité de mouvement est égale à $\vec{p}_j$ et où $\vec{\mathcal{E}}^{(\vec{\omega})}$ est le vecteur de polarisation du rayonnement absorbé.

Lorsque l'hamiltonien du système est non relativiste et indépendant du temps, on peut remplacer l'opérateur T_V par l'opérateur "longueur du dipôle" T_L :

$$T_L = \sum_{j=1}^{N} \vec{r}_j \cdot \vec{\mathcal{E}}^{(\vec{\omega})} \qquad (35)$$

La section efficace devient alors :

$$\sigma_L(h\nu) = \frac{8\pi^2 e^2 \nu}{c} \sum_{i,f} |\langle \Psi_f | T_L | \Psi_i \rangle|^2 \qquad (36)$$

et la densité de force d'oscillateur est alors égale à :

$$\frac{df_L(h\nu)}{dh\nu} = \frac{4\nu m}{h} \sum_{i,f} |\langle \Psi_f | T_L | \Psi_i \rangle|^2 \qquad (37)$$

Les formules (33) et (36) ne conduisent pas toujours au même résultat quand on utilise des fonctions d'onde approchées (à ce sujet, voir la discussion dans la thèse de Grenier (34)).

Le calcul de la section efficace ou de la densité de force d'oscillateur qui lui est proportionnelle permet donc de déterminer ε_2 à l'aide des relations (36) ou (37). Puisque $\varepsilon_1 = 1$, nous pouvons déterminer la constante diélectrique complexe vers les grandes énergies à partir des calculs atomiques considérés comme cas-limite de la théorie diélectrique.

(b) Diffusion des électrons rapides.

Dans la théorie des collisions inélastiques, on calcule, dans l'approximation de Born, la section efficace, par élément d'angle solide, associée à une transition entre l'état initial i et l'état final f (25) :

$$\frac{d\sigma_{if}}{d\Omega} = \frac{4}{a_0^2 q^4} \cdot \frac{k_0'}{k_0} \cdot \left| \langle \Psi_f | \sum_j e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} | \Psi_i \rangle \right|^2 \qquad (38)$$

qu'on peut relier à la force d'oscillateur généralisée de la transition i → f :

$$F_{if}(\vec{q}) = \frac{2m\omega_{if}}{\hbar} \cdot \frac{1}{q^2} \left| \langle \Psi_f | \sum_j e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} | \Psi_i \rangle \right|^2 \qquad (39)$$

Lorsque $k_0' \simeq k_0$ (électrons rapides), on obtient :

$$\frac{d\sigma_{if}}{d\Omega} = \frac{2\hbar}{a_0^2 m \omega q^2} \cdot \frac{F_{if}(\vec{q})}{\omega_{if}}$$

Dans le cas où les états finaux font partie du continuum, on écrit :

$$\frac{d^2\sigma}{d\hbar\omega\, d\Omega} = \frac{4}{\pi a_0^2 q^4} \sum_{i,f} \left| \langle \Psi_f | \sum_j e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} | \Psi_i \rangle \right|^2 \qquad (40)$$

en posant la densité de force d'oscillateur égale à :

$$\frac{dF(\vec{q},\omega)}{d\hbar\omega} = \frac{2m\omega}{\pi\hbar} \cdot \frac{1}{q^2} \sum_{i,f} \left| \langle \Psi_f | \sum_j e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} | \Psi_i \rangle \right|^2 \qquad (41)$$

on obtient :

$$\frac{d^2\sigma}{d\hbar\omega\, d\Omega} = \frac{2\hbar}{a_0^2 q^2 m\omega} \times \frac{dF(\vec{q},\omega)}{d\hbar\omega} \qquad (42)$$

Comme dans la formule (17), on peut alors définir la fonction perte d'énergie $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon_L)$ par rapport à la densité de force d'oscillateur généralisée calculée dans un modèle atomique. Notons que les opérateurs utilisés dans la théorie diélectrique ($\rho^*_{\vec{q}}$) et dans les calculs atomiques ($\sum_j e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j}$) sont formellement identiques.

Approximation dipolaire.

Examinons maintenant, comme pour les faibles énergies, le cas des petites valeurs de q tel que $\vec{q}\cdot\vec{r}_j < 1$; on a alors :

$$e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \simeq 1 + i\,\vec{q}\cdot\vec{r}_j$$

et les carrés des éléments de matrice de la relation (41) tendent vers

$q^2 |\langle \Psi_f | \sum_j r_j | \Psi_i \rangle|^2$ et on a :

$$\frac{dF(\vec{q} \to 0, \omega)}{d\hbar\omega} = \frac{df_L(\hbar\omega)}{d\hbar\omega}$$

On retrouve la densité de force d'oscillateur optique définie par la relation (37) ; la relation précédente équivaut à :

$$Im\left(\frac{-1}{\varepsilon_L(\vec{q} \to 0, \omega)}\right) = \varepsilon_2(\hbar\omega)$$

Par conséquent, à grande énergie, les spectres d'absorption optique et de diffusion électronique deviennent équivalents (à $\hbar\omega$ près) dans l'approximation dipolaire ; les transitions relatives à ces spectres obéissent donc aux mêmes règles de sélection. Rappelons qu'à plus faible énergie, les deux types de spectres restent différents même dans l'approximation des grandes longueurs d'onde.

Donc, dans l'approximation des faibles vecteurs d'onde $\vec{q}$, $\varepsilon_L(\vec{q}, \hbar\omega)$ tend vers $\varepsilon_T(\hbar\omega)$ quelle que soit l'énergie $\hbar\omega$.

. Les relations de dispersion

Nous avons vu que les définitions de $\varepsilon_T(\omega)$ et de $\frac{1}{\varepsilon_L(\vec{q}, \omega)}$ obéissent au principe de causalité ; la réponse du milieu suit, dans le temps, la perturbation introduite par photon ou électron ; par ailleurs, on admet que celle-ci est linéaire dans les deux cas (relation (2) par exemple). Comme $\varepsilon_T(\omega) - 1$ et $\frac{1}{\varepsilon_L(\vec{q}, \omega)} - 1$ ont les mêmes propriétés analytiques, on peut représenter ces deux expressions par $G(\omega)$:

$$G(-\omega) = G^*(+\omega) \qquad (43)$$

et $G(\omega \to \infty) = 0$. Pour des raisons physiques évidentes, il faut que $ImG(\omega) \geqslant 0$ pour $\omega \geqslant 0$: le milieu étant dans l'état fondamental avant la perturbation ne peut pas céder d'énergie à la particule incidente. En intégrant $G(\omega)$ sur un parcours particulier dans le demi-plan complexe $Im(\omega) > 0$ et en appliquant

le théorème des résidus, on obtient les relations suivantes entre les parties réelles et imaginaires de $G(\omega)$:

$$\mathcal{R}e\left(G(\omega)\right) = \frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathcal{I}m\left(G(\omega')\right)}{\omega' - \omega}\, d\omega' \qquad (44)$$

et

$$\mathcal{I}m\left(G(\omega)\right) = \frac{-1}{\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathcal{R}e\left(G(\omega')\right)}{\omega' - \omega}\, d\omega' \qquad (45)$$

En appliquant la relation (43), on obtient :

$$\mathcal{R}e\left(G(\omega)\right) = \frac{2}{\pi}\mathcal{P}\int_{0}^{+\infty} \frac{\mathcal{I}m\left(G(\omega')\right)}{\omega'^2 - \omega^2}\, \omega'\, d\omega' \qquad (46)$$

et

$$\mathcal{I}m\left(G(\omega)\right) = \frac{-2\omega}{\pi}\mathcal{P}\int_{0}^{+\infty} \frac{\mathcal{R}e\left(G(\omega')\right)}{\omega'^2 - \omega^2}\, d\omega' \qquad (47)$$

Comme les intégrants divergent pour $\omega' = \omega$, on prend la partie principale ($\mathcal{P}$) des intégrales. Notons en passant que $\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{A\, d\omega'}{\omega'' - \omega^2} = 0$ si A est une constante.

Une relation de dispersion du même type entre n et μ a été établie et discutée par Kronig et par Kramers vers 1926 :

$$n(\omega) = 1 + \frac{c}{\pi}\mathcal{P}\int_{0}^{+\infty} \frac{\mu(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}\, d\omega'$$

Ainsi appelle-t-on souvent les formules (44-47) "relations de Kramers-Kronig".

I.B. LES MODELES THEORIQUES (2, 26)

Dans ce paragraphe, nous allons d'abord décrire quelques modèles diélectriques qui permettent de trouver des expressions de la constante diélectrique complexe en la reliant de façon phénoménologique à certains paramètres du milieu matériel, mais qui ne conduisent pas à des déterminations quantitatives.

Ensuite, nous étudierons des modèles atomiques qui, moyennant certaines approximations sur les fonctions d'onde, permettent de calculer les forces d'oscillateur et les sections efficaces en valeur absolue. A grande éner-

gie, les calculs effectués dans ces modèles peuvent être comparés quantitativement avec les résultats expérimentaux.

I. B. 1. Les différentes expressions de la constante diélectrique

a) Modèles classiques

Dans le modèle de Drude-Lorentz, le métal est représenté par un ensemble d'électrons quasi-libres pouvant acquérir de l'énergie cinétique dans le champ du rayonnement. On suppose que le milieu se polarise comme un diélectrique en électrostatique :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{1}{\varepsilon_0} \cdot \frac{\vec{P}(\omega)}{\vec{E}(\omega)}$$

où $\vec{E}$ est le champ électrique appliqué et où $\vec{P}$ est le moment dipolaire par unité de volume résultant du déplacement des charges libres. Le transfert d'énergie entre le rayonnement et le milieu est caractérisé par un temps de relaxation τ (comme dans l'établissement de la loi d'Ohm). L'équation du mouvement contient alors un terme de "frottement visqueux" en τ^{-1}. La constante diélectrique prend la forme suivante :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \tau^{-2}} \qquad (48)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega\tau(\omega^2+\tau^{-2})} = \frac{1-\varepsilon_1}{\omega\tau} \qquad (49)$$

Il est facile de montrer que ε_1 et ε_2 vérifient les relations de dispersion.

Si la condition

$$\omega_p \gg \tau^{-1}$$

est réalisée, c'est à dire si le milieu est faiblement absorbant dans la région de ω_p, on a :

$$\varepsilon_2(\omega_p) \ll 1 \quad \text{et} \quad \varepsilon_1(\omega_p) \simeq 0$$

La fonction perte d'énergie présente alors une résonance qui correspond à l'excitation d'oscillations collectives d'énergie $\hbar\omega_p$. La largeur en énergie de la raie associée au plasmon est égale à $\hbar\tau^{-1}$.

Le modèle de Drude-Lorentz décrit très bien les propriétés d'un métal comme l'aluminium, dans la région $\hbar\omega < 70$ eV environ.

Pour ce métal $(\hbar\omega_p)_{exp} = 14.9$ eV, en bon accord avec la valeur théorique de $\hbar\omega_p \simeq 16$ eV (obtenue en comptant 3 électrons libres par atome $(3s^2\ 3p^1)$) et $\hbar\tau^{-1} = 0.5$ à 1 eV. Comme le seuil d'ionisation des électrons 2 p dépasse 70 eV, la condition $\varepsilon_2(\omega_p) << 1$ est facilement réalisée (ε_2 (15 eV) $\simeq 0.1$) dans la région des oscillations collectives où la probabilité des transitions interbandes est pratiquement nulle. Il est évident que la situation n'est pas toujours aussi idyllique dans les métaux plus lourds qui possèdent en plus des électrons libres, des électrons très faiblement liés.

Cependant, ce modèle donne de bons résultats pour presque tous les métaux en-dessous de 2-3 eV, pour lesquels les transitions intrabande l'emportent en général sur les transitions interbandes et pour les énergies supérieures aux énergies de liaison du milieu. Dans ce dernier cas, les expressions (48) et (49) deviennent ($\omega\tau \gg 1$) :

$$\varepsilon_1(\omega) \simeq 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

et

$$\varepsilon_2(\omega) \simeq \frac{\omega_p^2}{\tau}\cdot\frac{1}{\omega^3}$$

ou bien :

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) \simeq \varepsilon_2 \simeq \frac{\omega_p^2}{\tau}\cdot\omega^{-3} \\ \mathrm{Re}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) - 1 \simeq \frac{1}{\varepsilon_1} - 1 = \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_p^2} \simeq \omega_p^2\omega^{-2} \end{aligned}\right\} \quad (50)$$

Pour la dernière relation, il faut en plus que $\omega \gg \omega_p$

Lorsqu'on néglige l'absorption, on écrit :

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{et} \quad \varepsilon_2 = 0$$

Il est évident que ces formules ne vérifient pas les relations de dispersion (en effet, $\varepsilon_2(0) = 0 \Rightarrow \varepsilon_1 = 1$) : aucun milieu matériel où $n(\omega = 0) \neq 1$ ne peut être transparent pour toutes les longueurs d'onde.

Jusqu'ici nous avons négligé toutes les transitions interbandes. Or, dans de nombreux solides, la probabilité des transitions interbandes est importante dans la région de $\hbar\omega_p$ ("région collective"). On peut complèter le modèle de Drude-Lorentz en ajoutant aux expressions de ε_1, ε_2 des termes d'oscillateurs harmoniques dont les fréquences propres (ω_i) correspondraient approximativement aux transitions interbandes les plus probables ;

par ailleurs, on peut associer à chaque oscillateur une constante d'amortissement γ_i.

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) &= (\varepsilon_1)_{D.L.} + \delta\varepsilon_1 \\ \varepsilon_2(\omega) &= (\varepsilon_2)_{D.L.} + \delta\varepsilon_2 \\ \delta\varepsilon_1 &= \frac{4\pi e^2}{m} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2 + \frac{\omega^2}{\omega_i^2 - \omega^2}\gamma_i^{-2}} \\ \delta\varepsilon_2 &= \frac{4\pi e^2}{m} \sum_i \frac{f_i}{\omega\gamma_i\left(\frac{(\omega_i^2 - \omega^2)^2}{\omega^2} + \gamma_i^{-2}\right)} \end{aligned}\right\} \qquad (51)$$

où f_i est la force d'oscillateur associée à chaque mode i.

Nous avons vu que les relations de dispersion sont linéaires : si $G_1(\omega)$ et $\delta G(\omega)$ vérifient séparément les relations de dispersion, $G + \delta G$ les vérifie aussi. Il est facile de montrer que

$$\delta G(\omega) = \delta\varepsilon_1 + i\,\delta\varepsilon_2$$

satisfait les relations de Kramers-Kronig, comme d'ailleurs $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{1\,D.L.} + i\,(\varepsilon_2)_{D.L.}$. La nouvelle constante diélectrique est donc aussi cohérente par rapport à l'analyse de Kramers-Kronig.

b) Les modèles quantiques.

Nous avons déjà rencontré l'expression générale de l'inverse de la constante diélectrique longitudinale en mécanique quantique (relations (12, 13)).

Maintenant, le problème est de calculer les éléments de matrice contenus dans ces formules ; pour le résoudre, on choisit généralement des fonctions propres d'un hamiltonien approché pour décrire les états initial et final (choix du modèle).

α) Constante diélectrique longitudinale dans un gaz d'électrons ("jellium")

- Modèle de Hartree-Fock

Dans l'hamiltonien du système, on tient compte des interactions d'échange, mais on néglige les interactions coulombiennes entre les électrons. Les fonctions d'onde sont des déterminants de Slater construits à partir d'ondes planes. Dans un tel système, il est évident qu'un électron incident ne peut pas polariser le milieu ; son champ n'est donc pas écranté et il ne peut pas exciter de modes collectifs. Le spectre de $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon_L)$ se réduit alors à une courbe

monotone décroissante qui décrit simplement l'excitation de paires électron-trou.

- Approximation des phases aléatoires (Random phase approximation).

Pour calculer $\varepsilon_L(\vec{q},\omega)$, on tient compte seulement des interactions coulombiennes (dans l'espace $\vec{q},\omega$) ayant le même vecteur d'onde $\vec{q}$ que l'excitation, mais on néglige toutes les interactions entre les composantes de Fourier $\rho_{\vec{q}}$ et $\rho_{\vec{q}' \neq \vec{q}}$. Dans ce modèle, on ne prend pas en considération le couplage entre les modes individuels (création de paires électron-trou) et les modes collectifs sont considérés comme indépendants entre eux (2).

Lindhard (27) a donné les premières expressions explicites de ε_1 et de ε_2 dans ce modèle. Pour les faibles valeurs de $\vec{q}$ ($q \ll k_{T.F.}$; $\vec{k}_{T.F.}$ étant le vecteur d'onde de Thomas-Fermi), les courbes ont le comportement suivant:

- pour $\omega \longrightarrow 0$, $\varepsilon_2 \longrightarrow 0$ et $\varepsilon_1 = \frac{\hbar^2_{T.F.}}{q^2} > 0$; dans la région des faibles fréquences, $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon) \ll \varepsilon_2$ ce qui se traduit par une réduction des excitations individuelles ;

- pour $\omega = \omega_* = \omega_p(1 + 0.3\frac{q^2 v_F}{\omega_p^2} + \ldots)$, ε_1 s'annule et la fonction perte d'énergie présente une résonance qui correspond à l'excitation d'un plasmon d'énergie $\hbar\omega_*$ (v_F est la vitesse des électrons au niveau de Fermi).

Nous remarquons donc que vers les faibles énergies, le comportement de ε_1 est à l'opposé de celui d'un métal réel ($\varepsilon_1(0) \ll 0$) et semble plutôt en accord qualitatif avec les courbes expérimentales des isolants et semi-conducteurs. Pines note qu'on ne tient pas compte, dans cette approximation, de la durée de vie finie des paires électron-trou. Par conséquent, il ne faut pas s'étonner si le modèle de Drude-Lorentz (amortissement égal à τ^{-1}) donne de meilleurs résultats à faible énergie que le modèle du "jellium" dans l'approximation des phases aléatoires (A.P.A. ou R.P.A.).

β) Constante diélectrique dans le solide.

Comme dans le modèle classique, on ajoute à la constante diélectrique des électrons libres (A.P.A.) des termes d'oscillateurs. Dans un modèle quantique, ces termes sont évidemment les forces d'oscillateur des transitions interbandes. Par ailleurs, on peut généraliser les formules ainsi obtenues en introduisant un temps de relaxation des transitions intrabande (27). Comme on ne distingue plus entre les deux types de constante diélectrique dans la limite des faibles vecteurs d'onde, on obtient finalement :

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) &= 1 - \frac{4\pi N_v e^2}{m^*} \times \frac{1}{\omega^2+\gamma^{-2}} - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_k{}' \frac{f_{kv}}{\omega^2-\omega_{kv}^2} \\ \varepsilon_2(\omega) &= \frac{4\pi N_v e^2}{m^*} \times \frac{1}{\omega\gamma} \times \frac{1}{\omega^2+\gamma^{-2}} + \frac{2\pi e^2}{m} \sum_l \frac{f_{lv}}{\omega_{lv}} \delta(\omega-\omega_{lv}) \end{aligned}\right\} \quad (52)$$

Notons que ces formules sont pratiquement équivalentes a celles de Drude-Lorentz sans amortissement γ_i (relations (51)) : il suffit de remplacer la masse des électrons libres par la masse effective m^* des électrons dans la bande de valence (N_v étant le nombre d'électrons de valence par unité de volume). Les forces d'oscillateur f_{lv} correspondant aux transitions entre la bande l et la bande de valence v sont rapportées à l'unité de volume. Par ailleurs, il est possible de compléter les formules (52) en associant un terme d'amortissement γ_{lv} à chaque transition interbande.

1.B.2. Les modèles atomiques non-relativistes ((33)-(39))

Depuis quelques années, le perfectionnement des calculs de fonctions d'onde atomiques a permis de mettre au point des modèles spectroscopiques capables d'interpréter certaines structures observées dans les spectres de photoabsorption au-delà de 100 eV. Toutefois, un excellent accord quantitatif entre résultats calculés et expérimentaux n'a été obtenu jusqu'à présent qu'à partir de modèles collectifs, mais seulement pour les gaz rares.

a) Les modèles spectroscopiques

Dans le domaine d'énergie qui nous intéresse ($\hbar\omega \leqslant 200$ eV), les courbes de photoabsorption ne présentent pas de seuils parfaitement nets suivis d'une décroissance monotone comme dans le cas de l'absorption des rayons X d'énergie plus élevée. Le modèle hydrogénoïde (potentiel coulombien) ne permet pas de rendre compte de l'allure des spectres d'absorption relatifs aux électrons moyennement et faiblement liés des atomes relativement lourds.

Parmi les modèles spectroscopiques, les plus utilisés sont ceux à particules indépendantes (35, 36) , le modèle "close-coupling" (développement de la fonction d'onde de l'état final en série des états propres de l'ion restant) n'ayant été appliqué que pour quelques atomes ou ions de faible numéro atomique.

Dans le modèle à particules indépendantes le plus simple (modèle

l'ordre zéro de la théorie des perturbations), on remplace le potentiel dû au noyau et aux termes biélectroniques par un potentiel central $V(r_j)$, par exemple le potentiel de Herman et Skillman (37). Les fonctions d'onde sont alors des déterminants de Slater construits à partir de fonctions d'onde mono-électroniques, fonctions propres de l'hamiltonien approché

$$H_o = \sum_{j=1}^{N} \left[-\Delta_j^2 + V(r_j) \right]$$

En plus, on introduit l'approximation de "non-relaxation" du coeur de l'atome (après l'ionisation de l'atome, les fonctions d'onde des électrons "passifs" n'ayant pas participé à l'ionisation restent inchangées) ; dans ce cas, l'énergie d'ionisation égale l'énergie de liaison de l'électron "actif" (théorème de Koopmans).

Combet Farnoux (35) et Manson et Cooper (36) ont utilisé ce modèle sans corrélation dans l'état final (modèle A)pour calculer les sections efficaces de photoionisation de nombreuses sous-couches pour un certain nombre d'éléments (Au, Bi, Cu, Kr, Xe etc..). Le potentiel effectif agissant sur chaque électron de nombre quantique principal n et de nombre quantique orbital ℓ est alors la somme de deux termes : un potentiel attractif (le potentiel de Herman et Skillman) et un potentiel répulsif $\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}$. Le potentiel effectif peut alors présenter un maximum entre deux puits ("barrière de potentiel" ou "barrière centrifuge"). Les conséquences en sont : affaiblissement des sections efficaces au voisinage du seuil d'ionisation, et report d'une fraction importante des forces d'oscillateur vers les énergies plus élevées : le comportement des sections efficaces obéit alors approximativement aux règles suivantes :

- $n = \ell + 1$ (sous-couche sans noeuds)

L'élément de matrice correspondant à la transition $nl \longrightarrow \varepsilon, \ell + 1$ est toujours positif ; la section efficace présente alors un maximum très large assez loin du seuil (sous-couches 2p, 3d , 4 f);

- $n > \ell + 1$ (sous-couche avec noeuds)

L'élément de matrice peut présenter un minimum négatif au seuil ou à proximité de celui-ci, ce qui entraîne pour la section efficace l'existence d'un maximum plus étroit (maximum de "résonance"), plus près du seuil (par exemple sous-couches 4 d, 5 d).

Les auteurs précédents ont constaté que le modèle A, dans lequel on néglige tous les effets de corrélation, ne peut pas décrire quantitativement les spectresd'absorption au voisinage des seuils d'ionisation où l'électron actif possède tout juste assez d'énergie pour s'échapper de l'atome.

Pour cette raison, Combet Farnoux (38) a calculé les sections efficaces relatives aux sous-couches 4 d et 5 d des éléments lourds dans un modèle qui tient compte de certains effets de corrélation dans l'état final : l'interaction entre l'électron dans le continuum et le trou laissé dans la sous-couche est prise en compte (modèle B). Les courbes calculées dans ce modèle semblent en meilleur accord avec l'expérience, notamment en ce qui concerne l'intensité du maximum de résonance relatif à la transition $5d \rightarrow \varepsilon f$ du bismuth (38).

b) Les modèles collectifs

Ces modèles relèvent d'une généralisation à l'atome isolé de la théorie de l'approximation de la phase aléatoire telle qu'elle est appliquée à la description des oscillations de plasma dans un gaz d'électrons libres. Ceci revient à considérer le nuage électronique d'un atome comme un gaz de haute densité lentement variable et à déduire de l'expression de la polarisabilité atomique $\alpha(\omega)$ les excitations possibles à l'intérieur de l'atome.

Dans cet esprit, Amusia et al. et Wendin (39) ont déterminé les sections efficaces de photoionisation relatives aux sous-couches externes des gaz rares à partir de la méthode de l'approximation de la phase aléatoire avec échange (RPAE), équivalente à un traitement de Hartree-Fock dépendant du temps. Toutefois, ces travaux diffèrent dans la manière de résoudre numériquement les équations de la RPAE auquel aboutit le développement en diagrammes de Feynman du propagateur de polarisation qui décrit la réponse de l'atome à une perturbation extérieure.

I. C. DIFFUSION DES ELECTRONS AU PASSAGE D'UNE COUCHE MINCE

I. C. I. Formules non relativistes

Dans la partie précédente, nous avons étudié les formules diélectriques des sections efficaces différentielles de diffusion inélastique d'électrons

dans un milieu infini :

$$d^2\sigma(\Delta E,\theta) = \nu(\Delta E,\theta)\, d\Delta E\, d\Omega$$

Soit D l'épaisseur de la couche ; le nombre moyen de chocs par électron incident et par unité d'énergie et d'angle solide est alors égal à :

$$\frac{\langle d^2N(\Delta E,\theta)\rangle}{d\Delta E\, d\Omega} = D\cdot\nu(\Delta E,\theta) + P_s(\Delta E,\theta) = P_v(\Delta E,\theta) + P_s(\Delta E,\theta) = P(\Delta E,\theta) \quad (53)$$

Ritchie (32) a donné la première expression explicite de $P(\Delta E,\theta)$ déterminée dans un calcul semi-classique :

$$P(\Delta E,\theta) = \frac{1}{2\pi^2 E_0 a_0}\times\left[\frac{D}{\theta^2+\theta_{\Delta E}^2}\times Im\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) + \frac{2\theta}{k_0(\theta^2+\theta_{\Delta E}^2)^2}\times g(\varepsilon,D,\theta)\right] \quad (54)$$

avec

$$g(\varepsilon,D,\theta) = Im\left[\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon}\times\frac{2(\varepsilon-1)\cos\left(\frac{\omega D}{v_0}\right)+(\varepsilon-1)^2 e^{-k_\perp D}+(1-\varepsilon^2)e^{+k_\perp D}}{(\varepsilon-1)^2 e^{-k_\perp D}-(\varepsilon+1)^2 e^{+k_\perp D}}\right] \quad (55)$$

Le deuxième terme du numérateur de la fonction $g(\varepsilon,D,\theta)$, égal à $(\varepsilon-1)\,e^{-k_\perp D}$ dans la formule de Ritchie, doit être remplacé par $(\varepsilon-1)^2 e^{-k_\perp D}$; par ailleurs, rappelons que $\frac{\omega}{v_0} = k_{//}$.

Dans la version de Hattori-Yamada (40), on peut séparer le terme de surface en deux parties décrivant deux modes de surface (41) :

$$g(\varepsilon,D,\theta) = Im\left[\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon}\left(\frac{\sin^2\left(\frac{k_{//}D}{2}\right)}{\varepsilon+\tanh\left(\frac{k_\perp D}{2}\right)} + \frac{\cos^2\left(\frac{k_{//}D}{2}\right)}{\varepsilon+\coth\left(\frac{k_\perp D}{2}\right)}\right)\right]$$

Dans la formulation de Geiger-Wittmaack (42), P_s est décomposé en trois termes :

$$P_s = dP_v + P_s' + P_s''$$

où dP_v est une correction négative à apporter au terme de volume P_v et ou

P'_s et P''_s correspondent aux deux modes de surface :

$$\left.\begin{aligned} dP_v &= -\frac{2\Theta}{k_0(\Theta^2+\Theta_{\Delta\varepsilon}^2)^2}\cdot\frac{\cosh(k_\perp D)-\cos(k_{//}D)}{\sinh(k_\perp D)}\cdot \mathrm{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) \\ P'_s + P''_s &= \frac{2\Theta}{k_0(\Theta^2+\Theta_{\Delta\varepsilon}^2)^2\left(1-e^{-2k_\perp D}\right)}\cdot \mathrm{Im}\left[\frac{\sin^2\left(\frac{k_{//}D}{2}\right)}{\varepsilon+\tanh\left(\frac{k_\perp D}{2}\right)}+\frac{\cos^2\left(\frac{k_{//}D}{2}\right)}{\varepsilon+\coth\left(\frac{k_\perp D}{2}\right)}\right] \end{aligned}\right\} \quad (56)$$

Les formules (56) sont équivalentes à celles de Romanov (43) au facteur $(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}})^{-1}$ près devant l'expression de $P'_s+P''_s$; comme $\frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1$ dans nos conditions, ce terme est pratiquement égal à 1.

Sevier (44) montre comment ces différentes formules sont équivalentes en les déduisant les unes des autres.

I. C. 2. Formule relativiste

En suivant les raisonnements de Landau (25), Kröger (45) a généralisé la formule de Ritchie en utilisant, à la place des équations de Poisson, les équations de Maxwell, pour déterminer le travail de l'électron incident dans le champ induit.

Comme Ritchie, il obtient une expression de $P^{(r)}(\Delta E, \Theta)$ en analysant les conditions de continuité au passage des surfaces :

$$\left.\begin{aligned} P^{(r)}(\Delta E,\Theta) &= P'_v + P'_s \\ \text{où :}\quad P'_v &= P_v + \delta P_v \\ P_v &= \frac{k(\Theta)D}{2\pi^2 E_0 a_0}\,\mathrm{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon}\right) \\ \delta P_v &= \frac{k(\Theta)D}{2\pi^2 E_0 a_0}\,\beta^2\Theta^2\,\mathrm{Im}\left(\frac{1}{\Phi^2}\right) \\ P'_s &= \frac{1}{2\pi^2 E_0 a_0}\cdot\frac{2\Theta}{k_0}\cdot \mathrm{Im}\left[\frac{(\varepsilon-1)^2}{\Phi^4\Phi^4}\left(S_1+S_2+S_3\right)\right] \end{aligned}\right\} \quad (57)$$

où :

$$S_1 = \frac{\phi_{o1}^4}{\varepsilon}\left(\frac{\sin^2 d_{\Delta E}}{L^+} + \frac{\cos^2 d_{\Delta E}}{L^-}\right)$$

$$S_2 = \beta^2 \theta_{\Delta E} \lambda_o \phi_{o1}^2 \sin^2(2d_{\Delta E}) \cdot (1/L^+ - 1/L^-)$$

$$S_3 = -\beta^4 \theta_{\Delta E}^2 \lambda_o \lambda \cdot \left(\frac{\cos^2 d_{\Delta E} \cdot \gamma}{L^+} + \frac{\sin^2 d_{\Delta E} / \gamma}{L^-} \right)$$

avec :

$$d_{\Delta E} = \Delta E D / 2\hbar v_o$$

$$f(\theta) = (\theta^2 + \theta_{\Delta E}^2)^{-1}$$

$$\lambda = (\theta^2 - \varepsilon\theta_{\Delta E}^2\beta^2)^{1/2}$$

$$\lambda_o = (\theta^2 - \theta_{\Delta E}^2\beta^2)^{1/2} \qquad (\mathrm{Im}(\lambda_o) < 0)$$

$$\phi^2 = \lambda^2 + \theta_{\Delta E}^2$$

$$\phi_o^2 = \lambda_o^2 + \theta_{\Delta E}^2$$

$$\phi_{o1}^2 = \theta^2 + \theta_{\Delta E}^2 \cdot \{ 1 - (\varepsilon+1)\beta^2 \}$$

$$\gamma = \tanh(k_o \lambda D/2)$$

$$L^{\pm} = \lambda_o \varepsilon + \lambda \cdot \{ \tanh(k\lambda D/2) \}^{\pm 1}$$

Remarque : dans la formule originale de Kröger, le terme de volume comporte un seul terme ; on montre facilement (dans le cas où le milieu extérieur est le vide) que ce terme est identique à $P_v + \delta P_v$: en effet :

$$-\frac{D(1-\varepsilon\beta^2)}{\varepsilon\phi^2} = \frac{D}{\theta^2+\theta_{\Delta E}^2} \cdot \mathrm{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon} + \frac{\beta^2 c^2 q^2 - \omega^2}{c^2 q^2 - \varepsilon\omega^2}\right)$$

où le deuxième membre correspond à l'expression (29) ; il suffit de remplacer son deuxième terme par l'expression (30) pour retrouver exactement les termes de volume $P_v + \delta P_v$ de la formule (57).

Notons que les formules (57) correspondent au cas simple où la couche est dans le vide. Sinon, la formule précédente est aussi fonction de la constante diélectrique complexe du milieu extérieur à la couche (voir l'expression originale dans (45)).

Remarques.

a) Les distributions angulaires des "probabilités" :

$$P(\Delta E = \text{cte}, \Theta) = P(\Theta)$$

présentent des structures très aiguës d'après la formule de Kröger, tandis qu'elles sont beaucoup plus lisses d'après la formule de Ritchie (41).

$P_v(\Theta)$ est toujours maximum à $\Theta = 0$ tandis que le maximum de $P_s(\Theta)$ est à $\Theta = \frac{\Theta_{\Delta E}}{\sqrt{3}}$ et $P_s(0) = 0$.

b) Quand $\Theta \gg \Theta_{\Delta E}$, $P_v(\Theta) \propto \Theta^{-2}$ et $P_s(\Theta) \propto \Theta^{-3}$: donc, pour les grands angles (par rapport à $\Theta_{\Delta E} = \frac{\Delta E}{2E_0}$) le rapport $\frac{P_s}{P_v}$ décroît comme Θ^{-1}.

Conséquence des remarques a et b : le rapport $\frac{P_s}{P_v}$ n'est pas forcément négligeable pour une valeur de Θ différente de zéro (par exemple $\Theta = 0,5$ mrad) : ce rapport dépend alors beaucoup de la valeur ΔE par l'intermédiaire de $\Theta_{\Delta E}$ (20).

c) Lorsque l'épaisseur de la couche devient très grande ($k_\perp D \gg 1$) les formules (55) et (56) montrent que :

$$g(\varepsilon, D, \Theta) \longrightarrow \mathrm{Im}\left(\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon(\varepsilon+1)}\right) = -\mathrm{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) + 4\,\mathrm{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon+1}\right)$$

et

$$P_s' + P_s'' \propto \mathrm{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon+1}\right)$$

Il est évident que cette expression présente une résonance quand $\varepsilon_1 = -1$ et $\varepsilon_2 = 0$. Au voisinage de cette résonance, $g(\varepsilon, D, \Theta) \simeq 4\,\mathrm{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon+1}\right)$. $\mathrm{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon+1}\right)$ est souvent appelée, de façon un peu abusive, fonction perte d'énergie de surface. Il est évident que cette fonction présente autant de structure que $\mathrm{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon}\right)$; il ne faudrait surtout pas en conclure que chaque bosse de

$\left(\frac{1}{\varepsilon+1}\right)$ correspond à un mode collectif de surface. A grande énergie, $\varepsilon_1 \longrightarrow 1$ et cette fonction tend vers $\frac{\varepsilon_2}{4}$; elle présente donc les mêmes structures que la fonction perte d'énergie, μ etc...

A notre avis, la fonction $g(\varepsilon, D, \theta)$ n'a de sens physique que dans le contexte de la formule (54) par exemple.

Par contre, la fonction perte d'énergie $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon)$ a un sens physique en soi : nous avons vu qu'elle est proportionnelle, à ω près, à la densité de force d'oscillateur généralisée.

d) Les formules (55-57) montrent qu'on peut calculer le spectre de perte d'énergie à partir des constantes optiques, en connaissant les conditions géométriques du spectromètre. Notre analyse des spectres suit le chemin inverse : connaissant le spectre et les conditions expérimentales, nous essayerons de déterminer les constantes optiques en utilisant les formules précédentes.

CHAPITRE II

LE SPECTROMETRE A ELECTRONS RAPIDES

Les spectrographes ou spectromètres à électrons rapides comportent les éléments suivants :

- le canon à électron qui est composé d'une cathode émettant les électrons, d'un Wehnelt qui contrôle le courant électrique et concentre les électrons sous forme de faisceau, et d'une anode qui permet d'accélérer les électrons jusqu'à l'énergie voulue ($eV_o = E_o$). La distribution en énergie dépend du type de cathode. Pour une tension d'accélération parfaitement stable, la largeur dépend surtout de la température dans le cas d'une cathode à effet thermoélectrique ; elle est comprise entre 0,2 et 0,5 eV selon qu'on utilise un filament de tungstène recouvert d'oxyde (de barium, par exemple), de tungstène thorié ou de tungstène pur. Les cathodes à effet de champ, au stade de l'étude, devraient permettre une largeur de 0,3 eV(6). Nous utilisons une cathode de tungstène thorié qui procure un courant électronique suffisant (compris entre 1 et 10 μA), tout en fonctionnant à température assez modérée ;

- un système de canalisation qui comprend en général un certain nombre de diaphragmes et souvent une ou plusieurs lentilles (condenseurs) ; selon les cas, ces systèmes fournissent un faisceau pratiquement parallèle (ouverture angulaire de l'ordre de 10^{-5} radian) ou permettent de focaliser le faisceau à distance finie. Nous utilisons un seul condenseur magnétique dont le courant d'excitation variable permet de modifier la distance focale de quelques mm à l'infini ;

- le porte-échantillon ; nous utilisons actuellement un porte-échantillon qui permet de placer sous faisceau trois ou quatre couches différentes sans faire chaque fois une entrée d'air.

- le système analyseur (de vitesse) à champ magnétique et (ou) électrique ; notre spectromètre comporte une lentille électrostatique de type Möllenstedt

spécialement adaptée par B. GAUTHE (46). Dans ce type de système dispersif, la trajectoire dépend seulement du rapport entre l'énergie cinétique de l'électron rapide et la tension de l'électrode centrale de la lentille, tant que $\beta = \frac{V_0}{\mathcal{E}}$ reste faible devant l'unité. En plus de sa grande simplicité, ce système a l'avantage d'être pratiquement insensible à d'éventuelles fluctuations de la haute tension, si l'électrode centrale est directement reliée à la même source que la cathode. Bien que la dispersion de cette lentille soit souvent faible, elle permet d'obtenir des raies "zéro" très fines (47).

Mais, comme l'électrode de la lentille est portée à la haute-tension ce type d'analyseur n'est guère utilisé pour des énergies primaires supérieures à 30 keV. Nous avons amélioré considérablement la tenue en tension en remplaçant l'ancien support de l'électrode centrale en plexiglass par une nouvelle pièce en téflon. Actuellement, la tension peut être portée de façon continue jusqu'à environ 55 kV. Nous utilisons une source de haute tension SAMES 80 pouvant fournir jusqu'à 80 kV avec une très faible ondulation résiduelle.

- le détecteur et le système enregistreur ; dans certains appareils, les spectres sont directement enregistrés sur plaque photographique. Nous utilisons actuellement un photomultiplicateur (P.M) scellé recouvert d'une couche de produit fluorescent qui reçoit les électrons, la microfente F' restant fixe pendant l'enregistrement d'un spectre. La tension aux bornes de la résistance de charge du P.M. est enregistrée graphiquement, tandis qu'on fait défiler le spectre devant la fente F' en variant proportionnellement au temps la tension de l'électrode centrale de la lentille à l'aide d'un potentiomètre linéaire de précision alimenté par des accumulateurs (V_B (t)). De cette façon, nous avons la garantie d'une bonne linéarité en abscisse ($\triangle$E) et en ordonnée, car la tension aux bornes de la résistance de charge du P.M. est proportionnelle, dans certaines limites, au nombre d'électrons tombant sur la couche fluorescente. Actuellement, nous étudions la possibilité de remplacer l'ensemble P.M. -couche fluorescente par un détecteur solide à barrière de surface qui devrait améliorer le rapport signal sur bruit de fond (voir plus loin) tout en ayant un "courant d'obscurité" négligeable. En effet, en régime d'impulsion, chaque électron rapide crée dans la région active du détecteur solide un certain nombre de paires

électron-trou (impulsion de charge) ; après amplification, un système discriminateur permet de compter seulement les impulsions dépassant un certain niveau et d'éliminer ainsi pratiquement toutes les impulsions parasites.

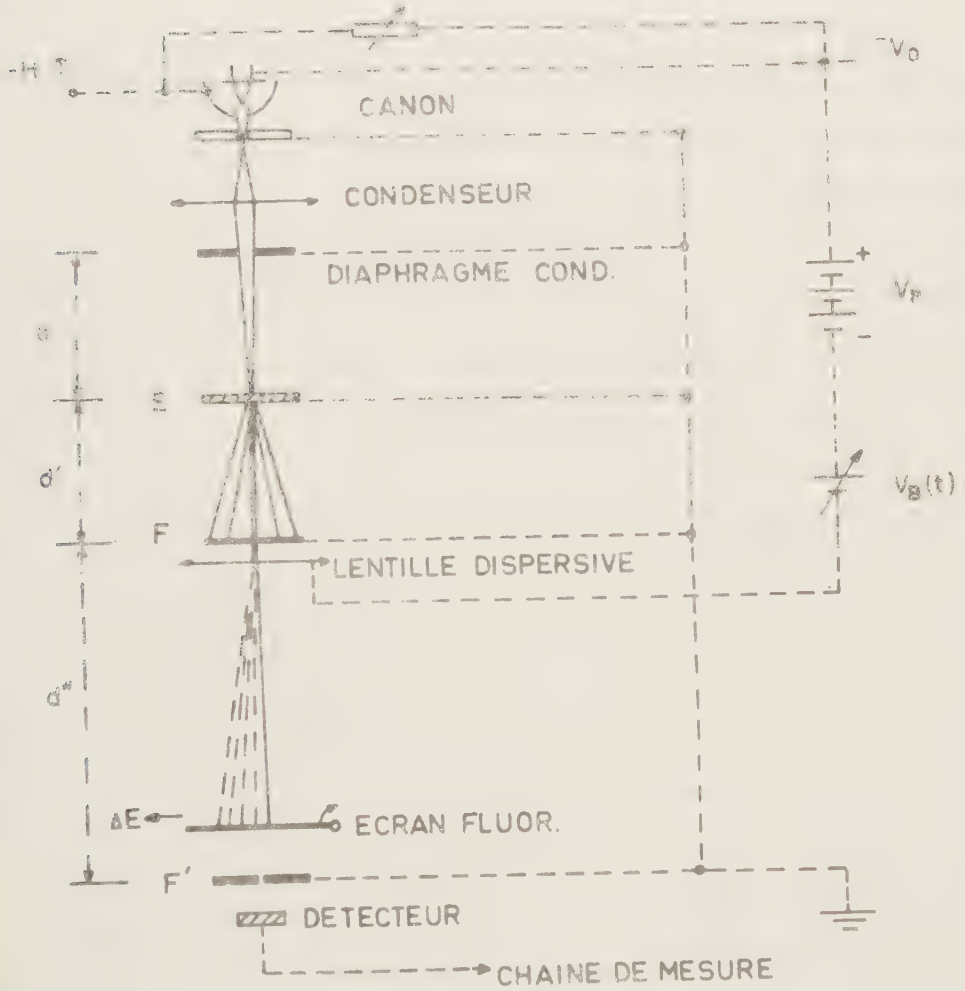


Figure 5

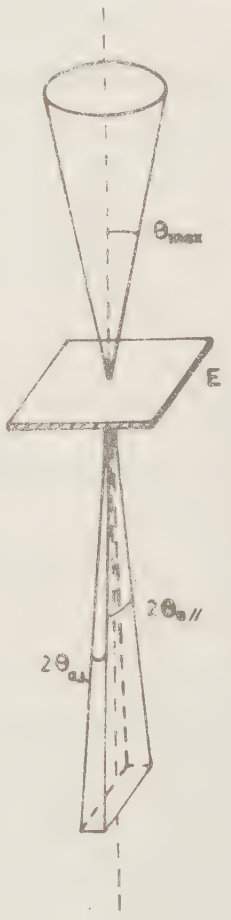


Figure 6

II. A. GEOMETRIE DU FAISCEAU

Nous allons maintenant décrire la géométrie du faisceau électronique permettant d'obtenir des spectres analysables par notre méthode quantitative. La figure 5 représente de façon schématique les différents éléments que nous venons d'énumérer et indique aussi la géométrie des faisceaux incidents et diffusés (figure 6).

L'ouverture du faisceau incident (primaire) dépend à la fois du diamètre 2 a du diaphragme condenseur et du courant d'excitation du condenseur, pour une distance diaphragme-échantillon d donnée. Si nous focalisons le faisceau sur l'échantillon (E), l'ouverture (demi-angle) du faisceau primaire est égale à :

$$\theta_{max} = \frac{a}{d}$$

Un jeu de diaphragmes permet de choisir θ_{max} entre 1 et 5 mrad.. Comme nous le verrons plus loin, il est préférable, pour l'analyse des spectres, que θ_{max} soit assez élevé (4 à 5 mradian).

L'ouverture angulaire du système analyseur est alors faible par rapport à θ_{max} (figure 6). Dans la direction perpendiculaire aux lèvres de la fente d'entrée F de l'analyseur, l'ouverture est égale à

$$\theta_{a\perp} = \frac{l'}{2d'} \simeq 0.05 \text{ mradian}$$

où l' est la largeur de la fente d'entrée et d' la distance entre l'échantillon et la fente F.

Dans la direction parallèle aux lèvres de F et de F', l'ouverture dépend

- du grandissement longitudinal G de la lentille dispersive (supérieur à 100)
- et de la longueur utile l'' de la fente F' :

$$\theta_{a//} = \frac{l''}{2 G l'} < 0.5 \text{ mr}$$

Par conséquent, l'ouverture angulaire de l'analyseur est faible par rapport aux valeurs habituelles de θ_{max} (4-5 mrad.) . L'utilisation d'un détecteur solide permettra sans doute de réduire encore $\theta_{a//}$.

L'angle de diffusion θ des électrons analysés varie donc de O à $\theta_{max} + \theta_{a//}$ (ou $\theta_{a\perp}$). Pour les grandes valeurs de θ_{max}, nous pouvons négliger l'ouverture de l'analyseur dans les intégrations angulaires (de $P(\Delta E, \theta)$ notamment) : dans ce cas, nous supposons que la distribution angulaire du faisceau analysé est constante (dans chaque direction de ce faisceau, on peut trouver des électrons dont l'angle de diffusion est compris entre O et θ_{max}). En conséquence, les intégrations angulaires pourront être effectuées dans la symétrie du faisceau primaire qui est de révolution ; nous aurons donc :

$d\Omega = 2\pi \sin\theta\, d\theta \simeq 2\pi\theta\, d\theta$

II.B. TERMINOLOGIE ET DEFINITIONS

La figure 1b montre le spectre "brut" d'une couche d'or de 220 Å tel qu'il apparaît sur la bande de l'enregistreur graphique. Les ordonnées sont en unités arbitraires proportionnelles au nombre d'électrons reçus par le détecteur par unité de temps et les abscisses sont étalonnées en eV ($\Delta E = \frac{\Delta x \cdot V_B(t)}{118,88}$), Δx étant l'abscisse par rapport à la position du sommet de la raie de perte d'énergie nulle (pic élastique, raie "zéro","no-loss line") dont l'intensité est souvent très supérieure à celles des raies inélastiques prédominantes (dans l'exemple de la figure 1b, il faut multiplier les ordonnées du pic élastique par 200 et celles du spectre par 1 pour tenir compte du changement de calibre effectué après le passage de la raie"zéro"). L'origine des ordonnées est aussi facile à déterminer ; il suffit d'enregistrer la tension qui correspond au courant d'obscurité (écran fluorescent baissé).

Sans avoir la prétention de donner chaque fois une définition rigoureuse, souvent difficile à formuler, nous allons préciser maintenant quelques notions d'intérêt pratique qui donnent parfois lieu à confusion :

1) La limite de résolution (ou simplement résolution) est approximativement égale à la largeur à mi-hauteur δE du pic élastique ; c'est la distance spectrale minimale entre deux raies très fines (fonctions delta) pour qu'on puisse les résoudre dans le spectre expérimental. Cette largeur est apparente ; en effet, δE est supérieur à la largeur propre de la distribution en énergie du faisceau primaire (largeur thermique plus un éventuel effet de densité de courant) à cause notamment de la largeur finie de la fente du P.M. et de la fente d'entrée de l'analyseur (la divergence angulaire pouvant être transformée en différence apparente d'énergie par la lentille dispersive). Par ailleurs, la diffusion inélastique accompagnée de très faibles pertes d'énergie (par exemple excitation de phonons) peut aussi contribuer à élargir cette distribution apparente. En effet, il semble plus difficile d'obtenir une bonne raie "zéro" avec des échantillons épais (> 500 Å). Actuellement, la largeur δE reste comprise entre 0.6 et 1 eV (à l'exception des spectres d'uranium et d'iridium).

Le pouvoir de résolution $\frac{\Delta E}{\delta E}$ en général très élevé (50.000 ou plus) est une donnée sans grand intérêt pratique puisqu'il reste constant sur toute l'étendue d'un spectre dont l'abscisse est ΔE (et non E_0).

2) La dispersion spatiale dépend de l'élément dispersif et de la distance qui le sépare du détecteur (ou du plan d'observation) elle ne joue pas de rôle important dans notre cas, à condition que la largeur de la fente du P.M. soit suffisamment faible. Dans les conditions usuelles, la dispersion est égale à 1 mm/20 eV au niveau de l'écran fluorescent.

3) La sensibilité (parfois confondue avec la limite de résolution) qui est le plus petit déplacement spectral mesurable d'une raie très fine ; elle dépend non seulement de la largeur de la raie "zéro" et de sa finesse au sommet, mais aussi, dans certaines limites, de la "dispersion" $\Delta x / \Delta E$ (ou de la dispersion spatiale dans le cas des enregistrements photographiques). En général, elle est nettement inférieure à la largeur δE : nous avons, par exemple, pu mettre en évidence des déplacements de raies, en fonction de l'épaisseur de l'échantillon, inférieurs à 0.1 eV (41). Si les résultats ne sont pas très reproductibles, il faut plutôt indiquer la précision.

4) La précision dépend d'abord de la sensibilité de l'appareil et de la forme de la structure examinée ; par ailleurs, elle est limitée, dans certains cas, par l'incertitude sur l'étalonnage en énergie et par un éventuel manque de reproductibilité ; en pratique, c'est souvent la dispersion des mesures (manque de reproductibilité et largeur des structures) qui l'emporte largement sur les imprécisions de l'étalonnage ; dans ce cas, on calcule un intervalle de confiance (à 95 % par exemple) qui est fonction de l'écart-type et du nombre de mesures.

5) Le bruit de fond qui risque de masquer certaines petites structures qu'il serait possible de résoudre si on tenait compte uniquement de la résolution ; la figure 1 b montre que le bruit de fond correspond à des fluctuations aléatoires et rapides de l'ordonnée ; le rapport signal sur bruit de fond diminue sensiblement vers les grandes pertes d'énergie. Ce bruit de fond peut être dû aux instabilités du faisceau électronique, aux fluctuations statistiques lorsque les intensités des électrons analysés deviennent très faibles et, dans bien des cas, au bruit

propre du détecteur (c'est à dire les fluctuations du signal de sortie du détecteur lorsque le signal d'entrée est constant). Dans le cas du P.M., le rapport signal sur bruit diminue rapidement avec la valeur absolue du signal d'entrée. L'utilisation future d'un détecteur solide devrait réduire cette dernière contribution au bruit de fond des spectres (14).

6) Le courant d'obscurité est le signal à la sortie du détecteur lorsque le faisceau est coupé (à l'aide de l'écran fluorescent, par exemple). Ce courant d'obscurité est très faible dans notre appareil et n'intervient nullement dans les spectres puisque les intensités sont repérées par rapport à ce courant d'obscurité.

7) Le fond continu désigne souvent la partie du spectre qui subsiste après soustraction des raies. Ce serait, par exemple, la courbe qui relie les minimums du spectre de l'aluminium (fig. 1a). Dans les bons spectres, le fond continu n'a aucun lien avec les problèmes de détection et fait partie, à part entière, du spectre de pertes d'énergies. Selon les cas, une partie plus ou moins importante du "fond continu" (ou "continuum") est due à la diffusion inélastique plurale. Il est donc à priori dangereux de considérer un spectre "brut" comme la superposition d'un certain nombre de raies significatives et d'un continuum ne contenant aucune information utile.

CHAPITRE III

METHODE D'ANALYSE QUANTITATIVE

III. A. STATISTIQUE DE LA DIFFUSION PLURALE

III. A. 1. Cas d'une seule excitation quasi-discrète

Supposons que le spectre des excitations de volume se réduise au seul plasmon de volume d'énergie $\hbar\omega_p$ et de largeur $\hbar\gamma^{-1} \ll \hbar\omega_p$. La probabilité de diffusion par unité de parcours (densité de probabilité) est alors égale à :

$$\frac{dW}{dz} = \iint_{\Delta E\,\Omega} p(\Delta E,\theta)\, d\Delta E\, d\Omega = \frac{1}{L}\iint_{\Delta E\,\Omega} P_v(\Delta E,\theta)\, d\Delta E\, d\Omega$$

où l'intégration selon l'énergie est limitée à un petit intervalle autour de $\hbar\omega_p$ (environ deux fois la largeur $\hbar\gamma^{-1}$) et où l'intégration angulaire est effectuée jusqu'à l'angle de coupure θ_c. Partageons maintenant la couche d'épaisseur D en $D/\Delta z$ intervalles d'épaisseur Δz très faible ($D/\Delta z \gg 1$). On peut alors appliquer la loi de Poisson qui est un cas limite de la loi binomiale quand la probabilité p(= rapport du nombre de cas favorables au nombre de cas possibles) est faible ($p \ll 1$) et quand le nombre de "tirages" n est important. La probabilité pour qu'il y ait k évènements "favorables" après n tirages est alors donnée par la loi de Poisson :

$$P_k = e^{-np} \cdot \frac{(np)^k}{k!} \qquad (58)$$

Dans notre cas, la probabilité pour qu'un électron excite un plasmon dans la tranche d'épaisseur Δz est égale à :

$$p = \frac{dW}{dz}\,\Delta z$$

et le "nombre de tirages" est alors égal à : $n = \frac{D}{\Delta z}$

Dans la limite $\Delta z \to o$ ($p \to o$ et $n \to \infty$), la loi de Poisson est rigoureusement équivalente à la loi binomiale. Nous avons :

$$np = \frac{dW}{dz} D = \iint_{\Delta E \Omega} P_v(\Delta E, \theta) \, d\Delta E \, d\Omega = P_t$$

Or, n p représente le nombre moyen d'évènements favorables après n tirages :

$$np = \sum_k P_k \cdot k = P_t$$

P_t représente donc le nombre moyen de plasmons créés par chaque électron dans une couche d'épaisseur D et on a par définition :

$$P_t = \frac{D}{\ell}$$

où l est le libre parcours moyen total relatif à l'excitation d'un plasmon. La formule (58) devient alors

$$P_k = e^{-\frac{D}{\ell}} \cdot \frac{\left(\frac{D}{\ell}\right)^k}{k!}$$

qui est la forme habituelle de la loi de Poisson dans les problèmes de diffusion.

Soit J_o l'intensité totale du faisceau primaire (nombre d'électrons par seconde), alors l'intensité du pic élastique ($\Delta E = O$) est égale à

$$I_o = J_o P_o = J_o e^{-P_t}$$

si nous collectons dans un angle solide important tous les électrons diffusés élastiquement ou inélastiquement.

L'intensité totale du premier pic ($\Delta E = \hbar \omega_p$) du spectre (figure 1 a)est alors égale à :

$$I_1 = J_o P_1 = J_o e^{-P_t} P_t = I_o P_t$$

Dans notre exemple simple, ce pic représente le spectre de diffusion unique (simple). Les intensités totales des différents spectres de diffusion plurale sont alors égales à :

$$i_2 = J_0 P_2 = J_0 e^{-P_t} \cdot \frac{P_t^2}{2!} = I_0 \frac{P_t^2}{2} = i_1 \frac{P_t}{2}$$

$$i_3 = J_0 P_3 = J_0 e^{-P_t} \frac{P_t^3}{3!} = I_0 \frac{P_t^3}{6} = i_2 \frac{P_t}{3} \qquad \ldots$$

Comme la largeur propre en énergie des pics augmente avec k (figure 1 a), i_k est égal à la surface délimitée par le pic qui correspond à la perte d'énergie $k \times \hbar\omega_p$ (ordre k) et non à l'ordonnée au sommet.

De nombreux travaux ont été consacrés depuis vingt ans à la vérification expérimentale de la loi de Poisson dans l'aluminium dont le spectre de diffusion simple se réduit, en première approximation, à l'excitation d'un seul plasmon de volume.

III. A. 2 Cas général

Pour la plupart des solides, le spectre de pertes d'énergie ne se réduit pas à une seule excitation, mais présente des valeurs non nulles pour toutes les énergies (sauf dans les bandes interdites des isolants et semi-conducteurs). De plus, nous avons montré que la géométrie du spectromètre impose certaines conditions angulaires aux électrons analysés. Enfin, ce qui nous intéresse dans la suite, ce n'est pas le nombre d'électrons ayant subi k chocs inélastiques (identiques ou non), mais la probabilité pour qu'un électron perde l'énergie ΔE au cours de k diffusions successives. Il faudra donc remplacer les P_k par des expressions qui tiennent compte :

1°) des conditions angulaires ($P_k \longrightarrow P_k^{\Omega}$) ;

2°) de la condition $\sum_{i=1}^{k} \Delta E_i = \Delta E$ dans le calcul du spectre de diffusion plurale, d'ordre k, $I_k(\Delta E)$ (k = 2, 3. . . .).

Nous avons donc les distributions spectrales suivantes :

$$I_k(\Delta E) = \frac{d i_k}{d \Delta E} = J_0 \frac{d P_k^{\Omega}}{d \Delta E}$$

$\underline{k=1}$:

$$P_1^{\Omega} = e^{-P_t} \int_0^{E_0} \int_{\Omega} P_v(\Delta E, \theta)\, d\Delta E\, d\Omega$$

$$I_1(\Delta E) = J_0 e^{-P_t} \int_{\Omega} P_v(\Delta E, \theta)\, d\Omega = I_0 \int_{\Omega} P_v(\Delta E, \theta)\, d\Omega \qquad (59)$$

où $I_1(\Delta E)$ est le spectre de diffusion unique,

$k=2$:

$$P_2^{\Omega} = \frac{e^{-P_t}}{2} \int_0^{E_0} d\Delta E \iint_{\Omega} P_v(\Delta E', \Omega_1)\, P_v(\Delta E - \Delta E', \Omega_2)\, d\Delta E'\, d\Omega_1\, d\Omega_2$$

$$I_2(\Delta E) = \frac{I_0}{2} \int_0^{\Delta E} \iint_{\Omega} P_v(\Delta E', \Omega_1)\, P_v(\Delta E - \Delta E', \Omega)\, d\Delta E'\, d\Omega_1 \ldots d\Omega_2 \qquad (60)$$

$k=3$:

$$P_3^{\Omega} = \frac{e^{-P_t}}{3!} \int_0^{E_0} d\Delta E \int_0^{\Delta E} \iint_{\Omega} P_v(\Delta E', \Omega_1)\, d\Delta E' \ldots \int_0^{\Delta E''} \iint_{\Omega} P_v(\Delta E'', \Omega_3)\, P_v(\Delta E' - \Delta E'', \Omega_2)\, d\Delta E''\, d\Omega_1 \ldots d\Omega_3$$

$$I_3(\Delta E) = \frac{I_0}{6} \int_0^{\Delta E} \int_0^{\Delta E - \Delta E'} \iint_{\Omega} P_v(\Delta E - \Delta E', \Omega_1)\, P_v(\Delta E' - \Delta E'', \Omega_2)\, P_v(\Delta E'', \Omega_3)\, d\Delta E'\, d\Delta E'' \ldots d\Omega_1 \ldots d\Omega_3 \qquad (61)$$

Dans les expressions précédentes on a :

$$P_t = \int_0^{E_0} \iint_{\Omega_t} P_v(\Delta E, \Theta)\, d\Delta E\, d\Omega$$

où l'intégration angulaire est étendue à toutes les valeurs non nulles de $P_v(\Delta E, \Theta)$.

Dans les raisonnements précédents, nous avons négligé les effets de surface ; dans l'expression de I_o il faudrait tenir compte également des conditions angulaires et de l'affaiblissement du faisceau dû à la diffusion élastique.

III. A. 3. Rôle des diffusions de surface

En réalité, le nombre moyen de diffusions par électron est égal à :

$$P_t = \int_0^{E_0} \iint_{\Omega_t} \left[P_v(\Delta E, \Theta) + P_s(\Delta E, \Theta)\right] d\Delta E\, d\Omega = P_{vt} + P_{st}$$

Alors il faut remplacer P_t dans les expressions précédentes par une fonction compliquée de P_{vi} et de P_{st} pouvant être déterminée par la condition de normalisation $\sum_{k=0}^{\infty} P_k = 1$. Mais en fait, l'expression exacte de l'exponentielle e^{-P_t} n'a aucune importance pratique puisqu'elle disparaît dans les rapports $I_k(\Delta E)/I_o$. Dans la suite nous remplacerons cette expo -

nentielle par T_{in} qui traduit la transmission compte tenu de toutes les diffusions inélastiques ($T_{in} \longrightarrow 0$, si $D \longrightarrow +\infty$ et $T = 1$ pour $D = 0$).

Dans la détermination de $I_1(\Delta E)$ et de $I_2(\Delta E)$ il faut tenir compte des pertes de surface et remplacer P_v par $P_v + P_s$ dans les formules (59) et (60). En effet, un même électron peut subir une ou deux diffusions de surface. Par contre, dans le calcul de $I_3(\Delta E)$ on commet une erreur, en pratique complètement négligeable, en considérant comme possible trois diffusions de surface.

III. B. CALCUL DES SPECTRES

III. B. 1. Remarques préliminaires

Notre géométrie est représentée schématiquement sur la figure 7a ("zéro-angle spectrum with wide incident beam") (49). En ce qui concerne les diffusions en volume, elle est parfaitement équivalente à celle de la figure 7b (faisceau primaire bien canalisé ; acceptance angulaire importante de l'analyseur), puisque la probabilité de diffusion en volume dépend uniquement de l'angle de diffusion Θ et non de l'angle d'incidence α. Pour les diffusions de surface, il faut tenir compte de l'angle d'incidence α en multipliant P_s par le facteur correctif f dont le carré est égal à (3) :

$$f^2 = \frac{1 + \Theta_{\Delta E}^2/\Theta^2}{\cos^2\alpha} - \left(\operatorname{tg}\alpha \cos\varphi + \frac{\Theta_{\Delta E}}{\Theta}\right)^2$$

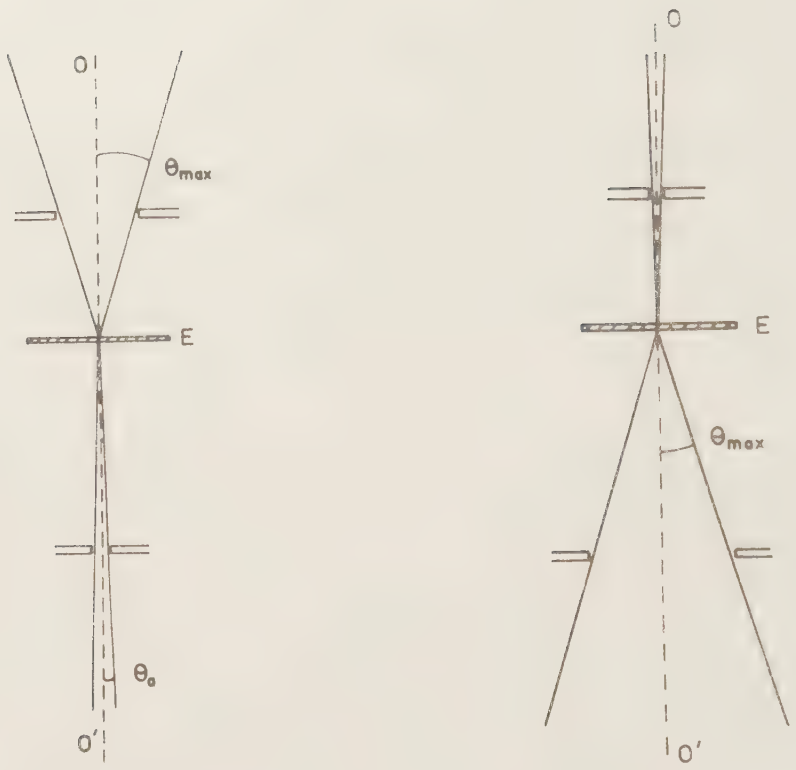
où φ est l'azimuth du rayon diffusé par rapport au rayon incident (voir plus loin figure 8). Ce facteur traduit le fait que la composante $k_\perp$ de $\vec{q}$ qui se trouve dans le plan de la surface peut s'annuler lorsque $\alpha \neq 0$. Dans ce cas, la probabilité de diffusion en surface doit s'annuler ($f = 0$). Or, dans notre cas

$$\alpha = \Theta' \leq \Theta_{max} \leq 5 \text{ mrad.}$$

Il est facile de montrer que, dans ces conditions, on a :

$$f \simeq 1 + \frac{\Theta'^2}{4} + \frac{\Theta_{\Delta E}^2}{4} - \Theta'^2 \cos^2\varphi + \Theta_{\Delta E} \cos\varphi$$

En intégrant par rapport à φ on obtient : $\langle f \rangle \simeq 1 - \frac{\Theta'^2}{4} + \frac{\Theta_{\Delta E}^2}{4} \neq 1$



a) b)

Figure 7

Par conséquent, les deux géométries de la figure 7 sont pratiquement équivalentes pour toutes les diffusions inélastiques.

III. B. 2. Les composantes d'un spectre expérimental

Jusqu'ici nous avons supposé que le faisceau primaire est parfaitement bien canalisé et monochromatique, ce qui n'est pas le cas dans nos expériences. En général, on peut séparer les variables dans l'expression de la distribution angulaire et énergétique du faisceau primaire ; si $\vec{\vartheta}$ est la direction d'incidence, on a :

$$J(\Delta E, \vec{\vartheta}) = \frac{J_0}{\Omega_{max}} J(\Delta E)\, J(\vec{\vartheta})$$

où J (Δ E) et J ($\vec{\vartheta}$) sont normalisés de telle manière que :

$$J_0 = \iint_{\Omega} J(\Delta E, \vec{\vartheta})\, d\Delta E\, d\Omega = \frac{J_0}{\Omega_{max}} \int_{-\infty}^{+\infty} J(\Delta E)\, d\Delta E \int_{\Omega} J(\vec{\vartheta})\, d\Omega$$

J_o étant l'intensité totale du faisceau primaire ; si $J(\vec{\Theta}') = 1$ pour $\Theta' \leq \Theta_{max}$ et $J(\vec{\Theta}') = 0$ pour $\Theta' > \Theta_{max}$, il faut que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} J(\Delta E)\, d\Delta E = 1 \quad \text{et} \quad \Omega_{max} = \pi \Theta_{max}^2$$

où Ω_{max} est l'angle solide correspondant à l'ouverture du faisceau primaire.

Soient $\vec{\Theta}'$ la direction de l'électron incident et $\vec{\Theta}''$, la direction de l'électron diffusé, les angles entre ces directions et la normale à l'échantillon étant notés Θ' et Θ'' respectivement ; comme ces angles sont toujours faibles ($\leq$ 5 mrad), l'angle de diffusion Θ est égal à :

$$\Theta = |\vec{\Theta}'' - \vec{\Theta}'| = \sqrt{\Theta'^2 + \Theta''^2 - 2\Theta'\Theta'' \cos\varphi}$$

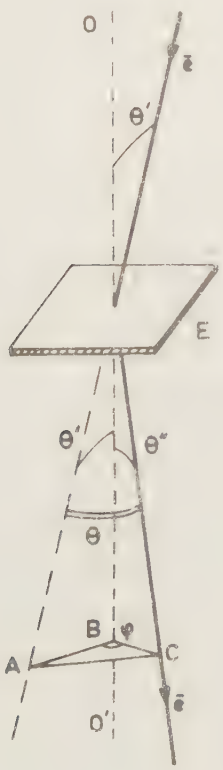
où φ est l'angle entre les plans contenant $\vec{\Theta}'$ et $\vec{\Theta}''$ respectivement et la normale à l'échantillon (fig. 8).

Alors le nombre d'électrons ayant subi un choc ($\Delta E, \Theta$) tel que $\vec{\Theta}''$ reste intérieur à l'ouverture de l'analyseur est égal à :

$$J_1(\Delta E) = \frac{J_o}{\Omega_{max}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{\Omega_a} P(\Delta E - \Delta E', |\vec{\Theta}'' - \vec{\Theta}'|)\, J(\Delta E')\, J(\vec{\Theta}')\, d\Delta E'\, d\Omega' \qquad (62)$$

où l'intégrale angulaire est étendue à toutes les valeurs non nulles de $J(\vec{\Theta}')$ et à toutes les directions $\vec{\Theta}''$ comprises dans l'angle solide Ω_a définissant l'ouverture de l'analyseur et où

$$d\Omega' = \sin\Theta'\, d\Theta'\, d\varphi \simeq \Theta'\, d\Theta'\, d\varphi$$



La distribution de $J(\Delta E)$ étant assez étroite (largeur à mi-hauteur égale à environ 0.5 eV), on peut négliger les variations des fonctions angulaires de $P(\Delta E, \Theta)$ sur toute l'étendue de $J(\Delta E)$ dans l'intégrale selon l'énergie de la relation (62) et on peut écrire :

$$J_1(\Delta E) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_1^{\circ}(\Delta E - \Delta E')\, J(\Delta E')\, d\Delta E' \qquad (63)$$

Figure 8

dans laquelle I_1^o (ΔE) est l'intégrale sur la distribution angulaire :

$$I_1^o(\Delta E) = \frac{J_o}{\Omega_{max}} \int_{\Omega} P(\Delta E, |\vec{\theta}''-\vec{\theta}'|)\, J(\vec{\theta}')\, d\Omega' \qquad (64)$$

Comme nous l'avons déjà montré, le faisceau garde la symétrie de révolution jusqu'à la fente d'entrée de l'analyseur ; on a donc $J(\vec{\theta}')=J(\theta')$; l'ouverture du faisceau primaire étant grande par rapport aux angles caractéristiques $\theta_{\Delta E}$ (par exemple, θ_{max} = 5 mrad et $\theta_{\Delta E}$ = 1 mrad pour ΔE = 100 eV et E_o = 50 keV), le fait de représenter J (θ') par un créneau n'entraîne pas d'erreur notable dans le calcul de la relation (64) (fig. 9).

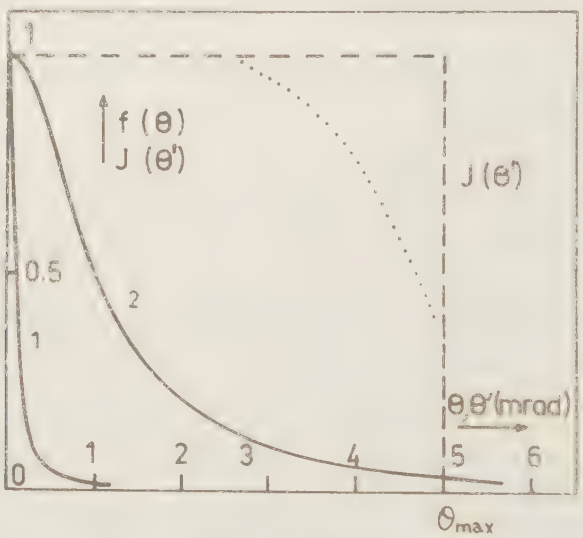


Figure 9 (*)

Avant de calculer la répartition spectrale I_1(ΔE) des électrons diffusés une fois seulement et collectés dans l'analyseur, il faut définir l'intensité de la raie "zéro" ; comme la diffusion élastique est négligeable par rapport à la diffusion inélastique pour les petits angles (inférieurs à θ_{max}), la distribution angulaire du pic élastique peut être considérée comme égale à celle du faisceau primaire multipliée par une constante $T_{él}$ inférieure à 1 ; on a alors :

$$I_o = \frac{J_o}{\Omega_{max}} T_{él}\, T_{in} \int_{-\infty}^{+\infty} J(\Delta E)\, d\Delta E \int_{\Omega} J(\vartheta'')\, d\Omega''$$

(*) Distribution de la fonction angulaire f (θ') pour $\theta_{\Delta E}$ = 0.1 mradian (courbe 1) et pour $\theta_{\Delta E}$ = 1 mradian (courbe 2) comparée avec la distribution supposée du

Comme J (θ'') = 1, nous avons : $\int_{\Omega_a} d\Omega'' = \Omega_a \cdot 4\theta_{a//}\theta_{a\perp}$

et $$\int_{-\infty}^{+\infty} J(\Delta E)\, d\Delta E = 1$$

ce qui donne : $$I_o = \frac{\Omega_a}{\Omega_{max}} T_{él} T_{in} J_o \qquad (65)$$

où $T_{él}$ est la probabilité pour un électron de ne pas subir de diffusion élastique et où T_{in} est la probabilité pour un électron de ne pas subir de diffusion inélastique ($T_{in} \rightarrow P_o = e^{-P_t}$ dans l'exemple des excitations quasi-discrètes) ; $T_{él}$ est une expression semblable concernant les diffusions élastiques : $T_{él} = e^{-P_{él}}$.

Expérimentalement, on mesure I_o en intégrant la distribution spectrale $I_o(\Delta E)$ par rapport à l'énergie :

$$I_o = \int_{-\infty}^{+\infty} I_o(\Delta E)\, d\Delta E$$

cette intégrale correspond à la surface hachurée de la figure 10.

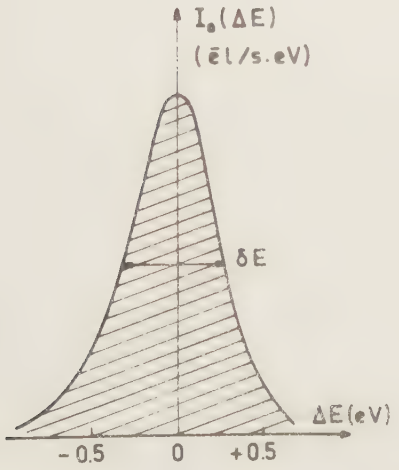


Figure 10

Si nous supposons que la densité de courant des électrons diffusés varie peu à l'intérieur de Ω_a, ce qui est justifié si $\Omega_a << \Omega_{max}$, nous pouvons écrire que $I_1^o(\Delta E)$ est égal à Ω_a multiplié par la densité de courant en $\theta'' = 0$:

$$I_1^o(\Delta E) = J_o \frac{\Omega_a}{\Omega_{max}} 2\pi \int_o^{\theta_{max}} \theta\, P(\Delta E, \theta)\, d\theta$$

L'intensité $I_1(\Delta E)$ des électrons <u>diffusés une fois seulement et collectés dans l'analyseur</u> est alors égale au produit de $I_1^o(\Delta E)$ par les probabilités $T_{él}$ et T_{in} de ne pas subir d'autre diffusion élastique ou inélastique :

$$I_1(\Delta E) = \frac{\Omega_a}{\Omega_{max}} T_{él} T_{in} J_o \cdot 2\pi \int_o^{\theta_{max}} \theta\, P(\Delta E, \theta)\, d\theta \qquad (66)$$

ou bien, en utilisant la relation (65) :

$$I_1(\Delta E) = 2\pi I_o \left[\int_o^{\vartheta_{max}} P_v(\Delta E, \vartheta)\vartheta d\vartheta + \int_o^{\vartheta_{max}} P_s(\Delta E, \vartheta)\vartheta d\vartheta \right] = V(\Delta E) + S(\Delta E) \qquad (67)$$

Nous retrouvons donc la formule (59) dans le cas plus général où on tient compte de la diffusion élastique et de la distribution réelle du faisceau primaire. Dans ce résultat, le pic élastique intervient seulement comme une constante de proportionnalité (égale à son intensité totale I_o). Comme nous l'avions déjà indiqué, l'expression (65) de la raie zéro n'intervient pas explicitement dans la suite des calculs.

$I_1(\Delta E)$ est le spectre de diffusion unique correspondant à un faisceau primaire monocinétique. L'effet dû à la largeur finie de $J(\Delta E)$ est décrit par la relation (63).

Lorsqu'on veut tenir compte des effets relativistes, la relation (67) doit être remplacée par :

$$I_1(\Delta E) = 2\pi I_o \left[\int_o^{\vartheta_{max}} P_v(\Delta E, \vartheta)\vartheta d\vartheta + \int_o^{\vartheta_{max}} P_s^{(r)}(\Delta E, \vartheta)\vartheta d\vartheta \right] = V(\Delta E) + S^{(r)}(\Delta E)$$

où le terme de volume est identique à celui de la relation (67) et où $S^{(r)}(\Delta E)$ contient tous les effets relativistes et tend vers S quand β tend vers zéro.

Calcul des spectres de diffusion plurale

En raisonnant comme précédemment, il est facile de trouver l'intensité $I_2(\Delta E)$ des électrons collectés par l'analyseur ayant perdu l'énergie ΔE en deux diffusions :

$$I_2(\Delta E) = \frac{1}{2} I_o \int_o^{\Delta E} \int_{\Omega} P(\Delta E', \vartheta_1) P(\Delta E - \Delta E', \vartheta_2) d\Delta E' d\Omega_1 d\Omega_2 = DS(\Delta E) \qquad (68)$$

qui est l'équivalent de la relation (60) et où la double intégration angulaire porte sur tous les ϑ_1, ϑ_2, tels que l'angle de déviation total ϑ soit inférieur à ϑ_{max} (voir annexe 1).

On peut généraliser de façon tout à fait identique la relation (61) :

$$I_3(\Delta E) = \frac{1}{6} \int_o^{\Delta E} \int_o^{\Delta E - \Delta E'} \int_{\Omega} P(\Delta E', \vartheta_1) P(\Delta E'', \vartheta_2) P(\Delta E - \Delta E' - \Delta E'', \vartheta_3) d\Delta E' d\Delta E'' d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_3 = TS(\Delta E) \qquad (69)$$

où la condition angulaire est la même que pour la relation (68).

Finalement, le spectre brut est égal au produit de convolution suivant :

$$\int_{-\infty} S(\Delta E - \Delta E')\, J(\Delta E')\, d\Delta E' \qquad (70)$$

où $$ES(\Delta E) = V(\Delta E) + S(\Delta E) + DS(\Delta E) + TS(\Delta E) + \cdots \qquad (71)$$

ou bien $$ES(\Delta E) = I_1(\Delta E) + I_2(\Delta E) + I_3(\Delta E) + \cdots$$

Comme $\int_{-\infty} J(\Delta E')\, dE' = 1$, le produit de convolution de la relation (70) conserve la surface :

$$\int_{0}^{\infty} ES(\Delta E)\, d\Delta E = \int_{0} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} ES(\Delta E - \Delta E')\, J(\Delta E')\, d\Delta E' \right] d\Delta E$$

Toutes les grandeurs égales à un produit de convolution en énergie J_o, I_o, $J_1(\Delta E)$ et le spectre brut $\int_{-\infty}^{+\infty} ES(\Delta E - \Delta E')\, J(\Delta E')\, d\Delta E'$ sont des nombres d'électrons par unité de temps, tandis que les grandeurs "déconvoluées" ($I_I^o(\Delta E)$, $I_1(\Delta E)$, $I_2(\Delta E)$, $ES(\Delta E)$, $S(\Delta E)$, $V(\Delta E)$ sont des nombres d'électrons par unités de temps et d'énergie.

Remarque concernant la diffusion plurale :

Les expressionsde $I_2(\Delta E)$ et de $I_3(\Delta E)$ peuvent être établies de plusieurs façons.

On peut, comme dans la méthode mise au point par H. Raether et ses collaborateurs (3, 19), considérer que la première diffusion se produit après un parcours D_1 et que la probabilité pour une deuxième diffusion est alors proportionnelle à $D - D_1$. La probabilité de la premiere diffusion étant proportionnelle à dD_1, on a :

$$\int_{0}^{D} (D - D_1)\, dD_1 = \frac{1}{2} D^2$$

en accord avec l'expression (68) en ce qui concerne le terme de volume $P_v(\Delta E, \vartheta) = D \times p(\Delta E, \vartheta)$. En appliquant le même raisonnement aux pertes triples, on trouve $I_3(\Delta E) \propto \frac{D^3}{6}$ en accord avec la relation (69).

Nous avons montré ailleurs (51) qu'on peut établir directement les relations (68) et (69) sans faire appel à la loi de Poisson. En effet, la probabilité pour qu'un électron soit diffusé deux fois en perdant l'énergie ΔE est proportionnelle à $P(\Delta E_1, \vartheta_1)\, P(\Delta E_2, \vartheta_2)$, où $(\Delta E_1, \vartheta_1)$ et $(\Delta E_2, \vartheta_2)$ caractérisent les deux diffusions : en posant $\Delta E_1 = \Delta E'$, $\Delta E_2 = \Delta E - \Delta E'$ et en intégrant par rapport à $\Delta E'$, on compte deux fois tous les couples ΔE_1, ΔE_2 ;

il faut donc diviser le résultat par 2. De même, pour les pertes triples, il faut diviser la double intégrale par 6 puisqu'il y a six façons équivalentes de choisir ΔE_1, ΔE_2, ΔE_3, tel que $\Delta E_i + \Delta E_2 + \Delta E_3 = \Delta E$.

III. C. ANALYSE DES SPECTRES

III. C. 1. Déconvolution par le pic élastique

Le problème est de décomposer le spectre expérimental en ses différentes contributions définies par la relation (71). Avant d'aborder cette analyse, il faut procéder, dans certains cas, à un calcul de déconvolution du spectre brut par la distribution énergétique du faisceau incident (relation 70). Dans ce calcul, nous remplaçons la distribution énergétique du faisceau primaire $J(\Delta E)$ par la distribution expérimentale du pic élastique qui tient aussi compte de la perte de résolution inhérente au système analyseur d'énergie. L'élargissement dû aux diffusions accompagnées de très faibles pertes d'énergie semble négligeable pour les épaisseurs couramment utilisées ($\leqslant 500$ Å). Le principe du calcul de déconvolution est de calculer un terme correctif à paramètres variables ; nous ajustons ces paramètres en rendant minimale la différence entre le spectre brut et le produit de convolution du spectre corrigé par la raie élastique. Le terme correctif est fonction de la largeur à mi-hauteur δE du pic élastique, de la dérivée seconde du spectre brut et du carré de celle-ci. Il faut compter une cinquantaine de cycles pour aboutir à un résultat convenable. Ce calcul assez grossier qui ne doit en aucun cas faire apparaître des structures entièrement nouvelles, est sans effet quand la largeur des structures du spectre brut est nettement supérieure à δE (21). Il existe des méthodes plus rigoureuses, faisant notamment appel à la transformation de Fourier, mais difficiles à appliquer à nos spectres à cause du bruit de fond et des différents filtrages (p. ex. l'inertie de l'enregistreur graphique). Outre le risque de faire apparaître des structures suspectes, la lourdeur de ces calculs est probablement sans rapport avec l'éventuel gain de qualité.

III. C. 2. Correction des pertes plurales

La relation (68) peut s'écrire :

$$I_2(\Delta E) = \frac{1}{2 I_0} \int \int^{\Delta E} I_0 P(\Delta E', \vartheta_1) d\Omega_1 I_0 P(\Delta E - \Delta E', \vartheta_2) d\Omega_2 \, d\Delta E'$$

ou bien, en considérant la relation (67) :

$$I_2(\Delta E) = \frac{1}{2I_0}\int_0^{\Delta E} \Psi(\theta_{\Delta E'}, \theta_{\Delta E - \Delta E'})\, I_1(\Delta E')\, I_1(\Delta E - \Delta E')\, d\Delta E'$$

où

$$\Psi(\theta_{\Delta E'}, \theta_{\Delta E-\Delta E'}) = \frac{\int_\Omega P(\Delta E', \theta_1)\, P(\Delta E - \Delta E', \theta_2)\, d\Omega_1\, d\Omega_2}{2\pi\int_0^{\theta_{max}} P(\Delta E', \theta)\,\theta\, d\theta \cdot 2\pi\int_0^{\theta_{max}} P(\Delta E - \Delta E', \theta)\,\theta\, d\theta}$$

La fonction $\Psi(\theta_{\Delta E'}, \theta_{\Delta E-\Delta E'})$ mesure l'erreur commise en remplaçant la double intégration angulaire de la relation (68) par le produit de deux intégrations indépendantes contenues dans les expressions de $I_1(\Delta E')$ et de $I_1(\Delta E - \Delta E')$. On peut déterminer numériquement ces fonctions pour tous les couples $\Delta E'$, $\Delta E - \Delta E'$; ces calculs montrent que :

$$\Psi(\theta_{\Delta E'}, \theta_{\Delta E-\Delta E'}) \simeq \Psi(\theta_{\Delta E})$$

en première approximation, ce qui nous permet d'écrire :

$$I_2(\Delta E) \simeq \frac{1}{2I_0}\,\Psi(\theta_{\Delta E})\int_0^{\Delta E} I_1(\Delta E')\, I_1(\Delta E - \Delta E')\, d\Delta E' \qquad (72\ a)$$

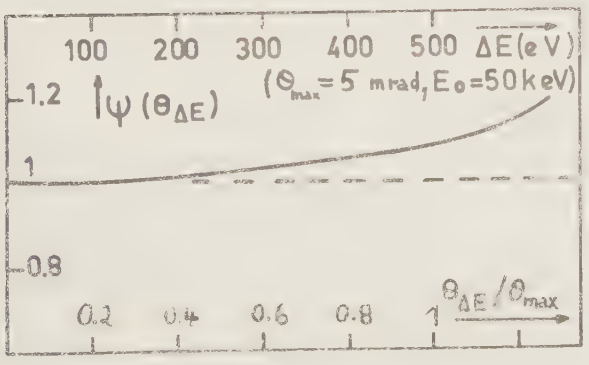


Figure 11

Il est à noter que $\Psi(\theta_{\Delta E}) \simeq 1$ pour $\Delta E \leqslant 150$ eV et $E_0 = 35$ keV, mais peut être sensiblement supérieur à 1 pour les pertes d'énergie très élevées (fig. 11). Ces raisonnements peuvent être facilement généralisés aux diffusions plurales d'ordre supérieur à deux :

$$I_3(\Delta E) \simeq \frac{1}{3I_0}\,\Psi(\theta_{\Delta E})\int_0^{\Delta E} I_2(\Delta E')\, V(\Delta E - \Delta E')\, d\Delta E'$$

Dans nos calculs, nous utilisons en fait l'expression approchée :

$$I_3(\Delta E) \simeq \frac{1}{2T_1}\,\Psi(\theta_{\Delta E}) \int_0^{\Delta E} I_2(\Delta E')\, I_1(\Delta E - \Delta E')\, d\Delta E' \qquad (72\ b)$$

dans laquelle on suppose qu'un électron peut subir trois diffusions de surface (voir plus haut).

Remarque : Nous avons déjà montré que les intensités totales J_k, dans le cas où le spectre se réduit à une seule excitation quasi-discrète, suivent la loi de Poisson lorsqu'on collecte tous les électrons diffusés (θ_{max} très grand). Nous avons maintenant un critère plus précis : si $\Psi(\theta_{\Delta E_1} \cdots \theta_{\Delta E_k}) \simeq 1$, on peut observer la loi de Poisson jusqu'à l'ordre k. En pratique, cette condition est réalisée si (voir annexe n° 1) :

$$\theta_{max} > \theta_{\Delta E}$$

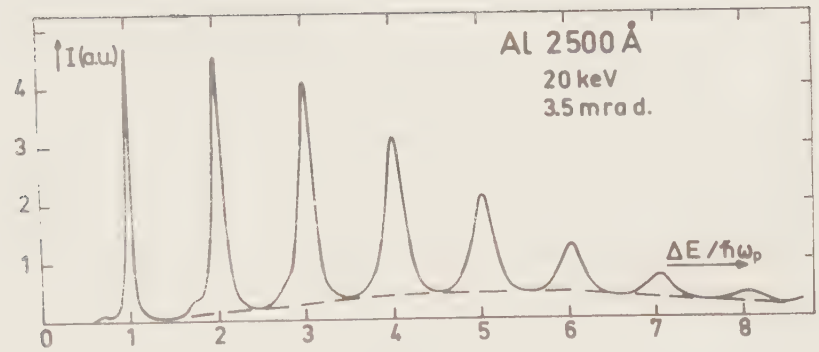
où $\Delta E = \sum_1^k \Delta E_i$ ($\Delta E = k\hbar\omega_p$ dans le cas des excitations quasi-discrètes).

Alors on a :

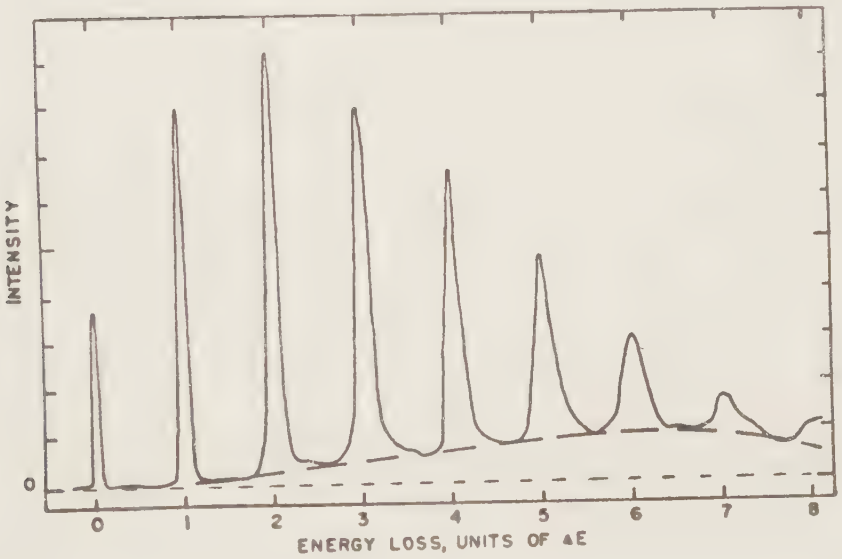
$$I_k(\Delta E) = \frac{1}{k I_0} \int_0^{\Delta E} I_{k-1}(\Delta E')\, V(\Delta E - \Delta E')\, d\Delta E'$$

pour $k \geqslant 3$. De cette façon, nous avons par exemple calculé des spectres d'aluminium jusqu'à l'ordre 10 (150 eV) en utilisant les constantes optiques citées dans (50). La figure 12 montre un spectre ainsi calculé comparé avec un spectre brut obtenu dans les mêmes conditions par Marton et coll. (49). Il en résulte notamment que le "fond continu" est dû entièrement à la superposition des "queues" des spectres d'ordre k. En effet, le produit de convolution contenu dans la relation précédente entraîne un élargissement croissant avec l'ordre k.

En intégrant la relation (27) selon l'énergie, nous notons que le libre parcours moyen $\ell(\Omega)$ dépend des conditions angulaires ; ce libre parcours moyen "apparent"est toujours supérieur au libre parcours moyen "total" qui correspondrait à une intégration angulaire jusqu'à l'angle de coupure (de l'ordre de 15 mradian pour $\hbar\omega_p$ = 15 eV et E_0 = 50 keV).



a)



b)

Figure 12 (*)

Donc, avant de comparer les libres parcours moyens obtenus dans différentes expériences, il faut examiner les conditions angulaires, sans oublier que $\ell(\Omega)$ varie de façon non linéaire avec l'énergie primaire E_o.

(*) Spectre d'aluminium calculé à partir des constantes optiques déterminées par (50, 113) en incluant la contribution des pertes plurales jusqu'à l'ordre 8 (figure 12 a) et comparé au spectre observé par Marton et al. (49) dans des conditions expérimentales correspondant aux paramètres utilisés dans notre calcul (figure 12 b) ; compte-tenu de la perte en résolution, surtout sensible dans la raie d'ordre 1 du spectre expérimental, les deux spectres sont pratiquement identiques.

Comme dans la méthode citée dans (3), les spectres de pertes plurales sont calculés pas à pas en partant de l'origine des pertes d'énergie. Supposons connu le spectre de diffusion unique $I_1(\Delta E)$ entre O et ΔE ; alors on peut calculer $DS(\Delta E + \delta)$ par la relation (72 a) et $TS(\Delta E + \delta)$ par la relation (72 b), δ étant égal à 0,5 ou 1 eV (compte-tenu de la largeur des structures des spectres étudiés ici, il n'est pas très utile de prendre un pas plus fin). Alors on a :

$$I_1(\Delta E + \delta) = ES(\Delta E + \delta) - DS(\Delta E + \delta) - TS(\Delta E + \delta)$$

Avec cette nouvelle valeur de I_1 on peut calculer $DS(\Delta E + 2\delta)$, $TS(\Delta E + 2\delta)$ et ainsi de suite. Par ailleurs, il est évident que la contribution des pertes plurales tend vers O quant ΔE tend vers O. On commence donc ce calcul à $\Delta E = 1$ eV, p. ex., où les pertes plurales sont encore complètement négligeables, et on progresse pas à pas jusqu'à la limite supérieure du domaine exploré. Un premier calcul de pertes plurales est effectué avec une valeur approchée de I_o. On obtient donc, à un facteur constant près, le spectre de diffusion unique :

$$I_1(\Delta E) = V(\Delta E) + S(\Delta E) = ES(\Delta E) - DS(\Delta E) - TS(\Delta E)$$

La normalisation de la fonction perte d'énergie permet de connaître avec précision la constante multiplicative à la fin du calcul itératif.

III. C. 3. Calcul itératif des constantes optiques

Cette partie de l'analyse est relativement plus complexe que les précédentes parce qu'elle comprend à la fois l'analyse de Kramers-Kronig, donc le calcul des constantes optiques, le calcul du spectre de diffusion unique et la normalisation de la fonction perte d'énergie.

Connaissant V, on en déduit $Im(-\frac{1}{\varepsilon})$ car d'après les relations 54, 64, 65 et 67 on a :

$$V = J_m \left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) \left(\frac{\varepsilon}{\pi \hbar \nu_o}\right)^2 I_o D F_\theta(\Delta E)$$

où

$$F_\theta(\Delta E) = \int_\Omega \frac{J(\theta') \, \mathrm{d}\Omega' \, |\theta'|}{|\vec{\theta} - \vec{\theta}'|^2 + \theta_{\Delta E}^2}$$

Dans nos conditions expérimentales, le facteur angulaire peut être calculé analytiquement :

$$\Gamma(\Delta E) = 2\pi \int_0^{\theta_{max}} \frac{\vartheta \, d\theta}{\theta^2 + \theta_{\Delta E}^2} = \pi \ln\left(1 + \frac{\theta_{max}^2}{\theta_{\Delta E}^2}\right)$$

Le terme de volume V et la fonction perte d'énergie sont calculés par approximations successives ($V_i \longrightarrow V$ pour $i \geqslant 5$) ; soit I_1 le spectre après correction des effets de diffusion plurale (en unités arbitraires) ; au départ ($i = 0$), nous négligeons complètement le terme de surface ($S_o = 0$) et nous écrivons donc :

$$V_o = K_o I_1 = Im\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right)\left(\frac{e}{\pi \hbar v_o}\right)^2 \ln\left(1 + \frac{\theta_{max}^2}{\theta_{\Delta E}^2}\right)$$

La fonction perte d'énergie ainsi obtenue est normalisée (détermination de K_o) à l'aide de :

$$Re\left(\frac{1}{\varepsilon(0)}\right) = 1 - \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} Im\left(\frac{-1}{\varepsilon(\Delta E')}\right) \frac{d\Delta E'}{\Delta E'} \qquad (73)$$

qui est nul pour les métaux. Le signe $\mathcal{P}$ indique qu'on prend la partie principale de l'intégrale qui diverge pour $\Delta E' = 0$. Les relations de Kramers-Kronig permettent de déterminer $Re(1/\varepsilon(\Delta E))$:

$$Re\left(\frac{1}{\varepsilon(\Delta E)}\right) = 1 - \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} Im\left(\frac{-1}{\varepsilon(\Delta E')}\right) \frac{\Delta E'}{\Delta E'^2 - \Delta E^2} d\Delta E' \qquad (74)$$

Connaissant $1/\varepsilon = Re(1/\varepsilon) + i\, Im(1/\varepsilon)$, on en déduit $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\,\varepsilon_2$. A l'aide de ces valeurs de ε_1, ε_2 nous construisons le spectre de diffusion unique V_i, $S_i (i = 1)$ en calculant les intégrales de la relation (67) ; ceci nous donne une nouvelle détermination du terme de volume :

$$V_{i+1} = K_i I_1 \frac{V_i}{V_i + S_i} \qquad (75)$$

et nous recommençons le cycle que nous venons de décrire : normalisation (K_i) (relations 73 et 75), analyse de Kramers-Kronig (relation 74), calcul des constantes optiques et construction du spectre $V_{i+1} + S_{i+1}$ (relation 67).

Pour appliquer les relations (73) et (74), il faut extrapoler la fonction perte d'énergie vers l'origine et vers les pertes d'énergies élevées. L'extrapolation est réalisée graphiquement vers $\Delta E = O$, et de façon analytique vers les énergies élevées en posant $Im(-1/\varepsilon) \propto \Delta E^{-(2+\gamma)}$ où $O < \gamma \leq 1$. La théorie de Drude prévoit une décroissance en ΔE^{-3} ($\gamma = 1$), mais elle ne peut pas tenir compte des structures importantes, dues à des transitions d'électrons liés, qui sont souvent situées au voisinage ou au-delà de la limite supérieure du domaine spectral exploré. Les règles de somme (voir plus loin) montrent que la valeur moyenne de γ est de 0.5 environ dans nos expériences. De toute façon, $Im(-1/\varepsilon)$ décroît plus vite que ΔE^{-2} et la valeur exacte de γ n'a pratiquement aucune importance dans nos calculs à condition d'explorer les spectres jusqu'à 120-150 eV au moins.

L'itération précédente converge rapidement et, après 5 à 6 cycles, $V_\nu \longrightarrow V$ (ou $K_\nu \longrightarrow K$) et la constante diélectrique ainsi obtenue ne varie pratiquement plus. A la fin de cette première série de calculs, les procédés de normalisation (relations 73 et 75) déterminent une nouvelle valeur de I_o que nous pouvons utiliser pour refaire un calcul plus précis des pertes plurales (relations 72).

Le diagramme de ce calcul doublement itératif est représenté de façon schématique sur la figure 13. Il comprend, en moyenne, deux à trois séries de 5 à 8 cycles. Dans ces calculs le spectre est représenté par un ensemble de points joints par des segments rectilignes ; la distance variable entre les points dépendant uniquement de la finesse des structures, une répartition judicieuse des points permet d'en limiter le nombre à moins de cent. Les intégrales des relations (73) et (74) sont calculées analytiquement sur chaque segment ; dans l'intégration numérique de l'équation (67), le pas angulaire est ajusté automatiquement à la forme des fonctions angulaires. Toutes ces techniques de calcul sont indispensables pour éviter un temps de calcul prohibitif, tout en gardant une très bonne précision. Le temps de calcul moyen pour traiter un spectre, soit deux séries de 5 cycles, est d'une minute environ sur l'ordinateur Univac 1110 du Centre de Calcul d'Orsay, à condition d'utiliser la formule de Ritchie.

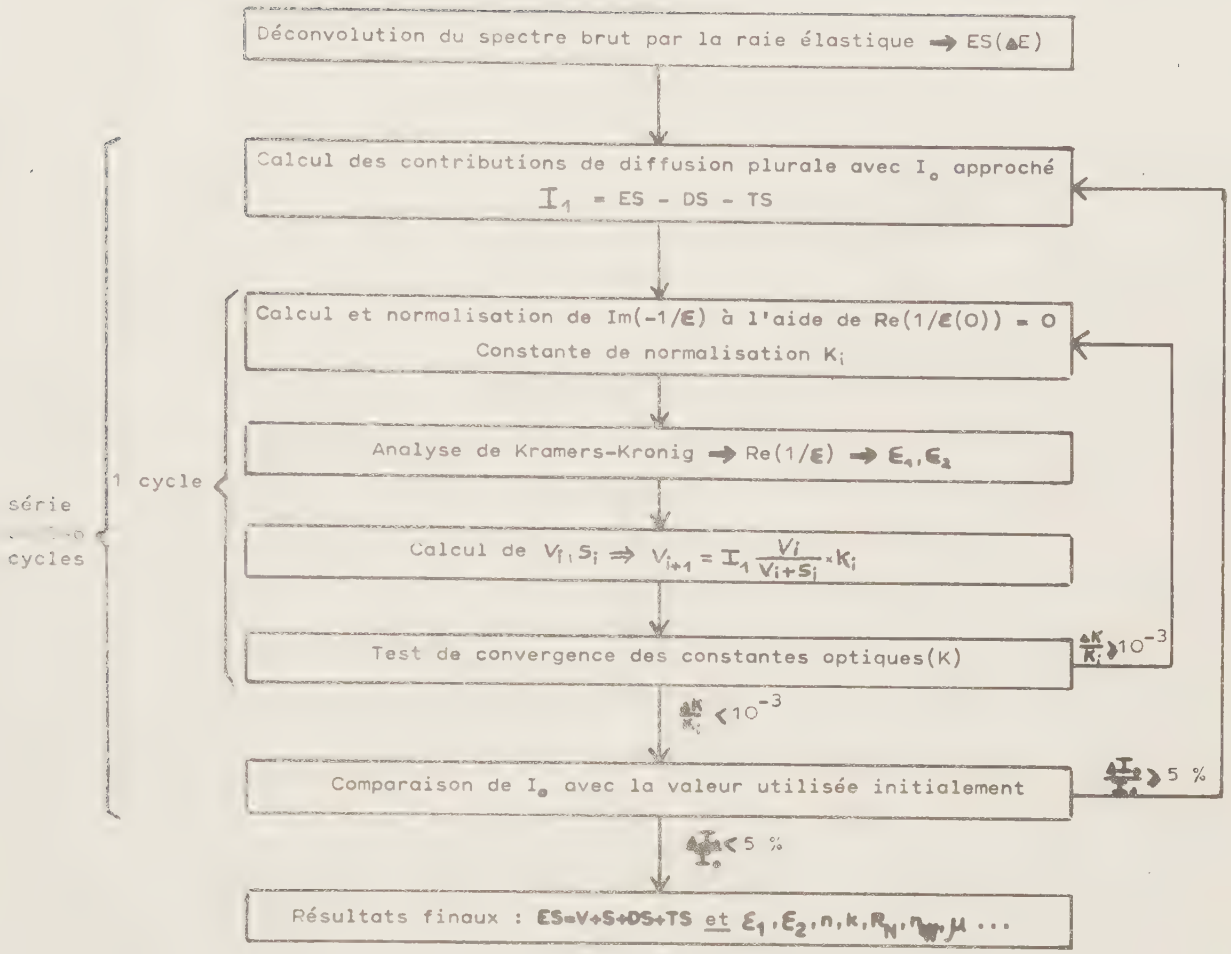


Figure 13

III. D. DISCUSSION DE LA METHODE

Connaissant ε_1, ε_2, on en déduit les principales fonctions optiques définies dans le chapitre I :

$$\tilde{n}, R_N, \mu, \sigma, \frac{df}{d\hbar\omega} \text{ et } \frac{dF}{d\hbar\omega}, n_{eff}^{\varepsilon_2}(\Delta E) \text{ et } n_{eff}^{Im(-\frac{1}{\varepsilon})}(\Delta E).$$

Par ailleurs, nous déterminons l'exposant $\gamma + 2$ tel que

$$n_{eff}(\Delta E \to \infty) = Z$$

A la fin du calcul nous comparons la somme $V + S + I_2 + I_3$ avec les données initiales (spectre déconvolué ES) : sauf en-dessous de 2 eV,

différence relative entre les données et la somme précédente est largement inférieure à 1%, ce qui montre bien que l'itération converge pour tous les points significatifs du spectre.

SOURCES D'ERREURS

Les conséquences des approximations (relatives aux distributions angulaires) sont absolument négligeables devant les incertitudes expérimentales qui sont de deux ordres : les erreurs, en général faibles, dans l'acquisition des données (ordonnées et abscisses des spectres) et surtout les imprécisions dans la détermination des paramètres expérimentaux essentiels (épaisseur D et ouverture du faisceau primaire Θ_{max}).

Le spectre de volume V étant normalisé, les erreurs instrumentales affectent surtout les termes correctifs S, DS et TS. Par ailleurs, il est difficile et fastidieux de chiffrer globalement l'erreur commise dans la détermination des fonctions optiques ; les incertitudes dépendent, compte tenu de l'importance relative des pertes plurales et des pertes de surface, à la fois :

- du domaine énergétique considéré ($\Delta E = \hbar\omega$)
- et de la valeur de l'épaisseur D ou plus exactement du rapport D/E_o. Du point de vue pratique, nous estimons que les meilleurs résultats sont obtenus quand D/E_o est compris entre 5 et 10 Å /keV.

De plus, pour une épaisseur et une perte d'énergie ΔE données, l'incertitude dépend de la fonction considérée. Ainsi, par exemple, les erreurs relatives de $Im(-1/\varepsilon)$ et de ε_1 varient, suivant l'énergie, en sens contraire : à faible énergie, les erreurs sur ε_1 sont importantes du fait que les faibles valeurs de $Re(1/\varepsilon)$ sont très sensibles aux procédés de normalisation de $Im(-1/\varepsilon)$; à grande énergie, l'erreur devient très faible, car ε_1 tend de toute façon vers 1. Par contre, l'erreur relative sur $Im(-1/\varepsilon)$ augmente régulièrement, au-delà de 30 eV, avec ΔE à cause de l'importance croissante des contributions de diffusion plurale.

Il nous paraît donc plus judicieux de considérer la sensibilité de notre méthode, c'est-à-dire les variations, en différents points du

Niveau 1 : Sensibilité de la méthode

(couche d'or de 220 Å , D/E_o = 6.3 Å/keV)

Fonction optique	$\hbar\omega$ (eV)	Valeur pour Θ_{max}=5 mrad D=220 Å	Variation (%) quand Θ_{max} varie de ±20 %	Variation (%) quand D varie de ± 10 %
$Im(-1/\varepsilon)$	8.5	0.20	± 5.5	± 12.0
ε_1	4.8	-2.26	± 5.2	± 13.8
ε_2	2.3	3.77	∓ 7.6	∓ 5.6
$Im(-1/\varepsilon)$	10	0.31	± 3.9	± 2.9
ε_1	10	+0.56	± 11.0	± 17.0
ε_2	10	3.13	∓ 4.9	∓ 4.3
$Im(-1/\varepsilon)$	25	0.90	∓ 0.1	∓ 0.4
ε_1	25	0.45	± 4.7	± 4.2
ε_2	25	0.89	∓ 2.6	∓ 2.1
μ ($10^5 cm^{-1}$)	40	13.65	∓ 3.7	∓ 3.5
	62	9.99	∓ 4.5	∓ 6.2
	100	4.42	∓ 8.4	∓ 12.0
	150	1.10	∓ 13.6	∓ 18.5
$n_{eff}(Im(-1/\varepsilon))$	100	14.10	∓ 4.1	∓ 4.4
	190	17.20	∓ 5.6	∓ 6.2

tre, des diverses fonctions, lorsqu'on impose dans les calculs des valeurs arbitrairement modifiées de D et de Θ_{max}. Le tableau 1 qui résume les résultats obtenus pour une couche d'or de 220 Å étudiée jusqu'à 190 eV(D/E_o = 6,3 Å/keV), montre que certains résultats, notamment le coefficient d'absorption optique, sont très sensibles à grande énergie aux incertitudes instrumentales.

Mais indépendamment des incertitudes sur les valeurs absolues, la forme et la position des structures sont parfaitement définies jusqu'à des énergies importantes (52).

La principale cause d'erreur est l'incertitude dans la détermination des épaisseurs. En effet, le tableau 1 montre que les résultats sont moins sensibles aux variations de Θ_{max} qu'à celles de D. Par ailleurs, nous pouvons déterminer Θ_{max} avec une meilleure précision que D et, de plus, les erreurs sur Θ_{max} sont des erreurs systématiques qu'il est possible de mettre en évidence en étudiant des métaux dont les constantes optiques sont connues.

Les erreurs aléatoires portant sur D peuvent être réduites en traîtant statistiquement les résultats pour un grand nombre de couches d'épaisseurs différentes.

On peut également s'affranchir en partie des erreurs systématiques en mesurant l'intensité totale I_o de la raie élastique. En effet, nous avons vu que I_o est une fonction décroissante de l'épaisseur D dont l'expression est assez compliquée dans notre cas. Comme I_o est déterminé à la fin du calcul par les procédés de normalisation, nous pouvons comparer I_o (expérimental) et I_o (calculé, fonction de D) ; nous possédons donc un moyen de contrôle pour la détermination des épaisseurs. Pour le spectre de la couche d'or de 220 Å, l'écart relatif n'est que de 6,5% entre ces deux déterminations de I_o. Pour que ce test soit réellement significatif, il faut bien entendu que le système de détection soit linéaire sur une gamme d'intensité étendue, car le rapport d'intensité entre le pic élastique et les raies prédominantes d'un spectre est souvent supérieur à 100.

Si l'écart est important, dans de bonnes conditions de linéarité, nous pouvons ajuster le paramètre D afin d'égaliser les deux valeurs de I_o.

Cette méthode pourrait donc constituer une détermination très précise de l'épaisseur (locale) d'une couche mince.

Ainsi, nous pourrions pleinement profiter de la précision intrinsèque de notre méthode. Mais actuellement, le problème essentiel n'est pas, surtout dans la région spectrale 40 eV $\leq \hbar\omega \leq$ 200 eV, de déterminer à 1% près les valeurs absolues des fonctions optiques mais d'établir définitivement l'existence, la position et la forme des structures les plus importantes (50).

Ce test sur I_o constitue un avantage notable par rapport aux mesures optiques d'absorption qui ne permettent pas, à notre connaissance, de s'affranchir des erreurs systématiques dans la détermination des épaisseurs, puisqu'on mesure en fait le produit $D\mu$.

COHERENCE DES RESULTATS

Théoriquement, la cohérence des constantes optiques peut être vérifiée de plusieurs façons. La convergence, vers les grandes énergies, des deux courbes de n_{eff} permet surtout de contrôler la normalisation de la fonction perte d'énergie. Mais nos valeurs de ε_2 étant peu précises au voisinage de l'origine des énergies, la courbe $n_{eff}^{\varepsilon_2}(\Delta E)$ risque d'être légèrement décalée.

Par ailleurs, on pourrait par exemple appliquer l'analyse de Kramers-Kronig à ε_2 pour en déduire ε_1 et comparer ces valeurs avec celles obtenues à partir de Re$(1/\varepsilon)$ et de Im$(-1/\varepsilon)$. Mais contrairement à Im$(-1/\varepsilon)$, ε_2 présente des valeurs très élevées à faible énergie et l'importance numérique de la partie extrapolée vers l'origine rend ce test dénué de véritable signification. Le calcul de ε_2 à partir de ε_1 présente les mêmes difficultés.

Par contre, il est très utile de recalculer Im$(-1/\varepsilon)$ en utilisant la relation de Kramers-Kronig suivante :

$$\mathrm{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(\Delta E)}\right) = \frac{2\,\Delta E}{\pi}\,\mathcal{P}\int_0^\infty \left[\mathrm{Re}\left(\frac{1}{\varepsilon(\Delta E')}\right) - 1\right] \frac{1}{\Delta E'^2 - \Delta E^2}\, d\Delta E'$$

Dans ce cas, les problèmes d'extrapolation n'entraînent pratiquement pas d'incertitude. En effet, les valeurs de Re $(1/\varepsilon)$ sont très faibles au voisinage de l'origine et, à grande énergie, Re $(1/\varepsilon) - 1$ décroît approximativement comme ΔE^{-2} lorsqu'on applique les formules de Drude. Ce test permet non seulement de vérifier la cohérence des constantes obtenues à la fin du traitement numérique, mais aussi de contrôler l'approximation qui consiste à représenter le spectre expérimental par un ensemble de segments de longueurs variables.

	6 points			13 points		
ΔE(eV)	valeur directe	valeur recalculée	diff. (%)	valeur directe	valeur recalculée	diff. (%)
8.0	0.240	0.245	2.1	0.240	0.242	0.7
8.5	-	-	-	0.249	0.250	0.7
9.0	0.264	0.267	1.2	0.264	0.265	0.3
9.5	-	-	-	0.283	0.283	0.1
10.0	0.300	0.307	2.4	0.300	0.302	0.7
10.5	-	-	-	0.325	0.325	0.1
11.0	-	-	-	0.348	0.349	0.3
11.4	-	-	-	0.370	0.370	0.1
11.8	0.389	0.375	3.8	0.389	0.386	0.9
12.3	-	-	-	0.394	0.394	0.1
12.9	0.398	0.407	2.3	0.398	0.402	1.1
13.5	-	-	-	0.420	0.423	0.8
14.0	0.450	0.451	0.3	0.450	0.452	0.4

En calculant Im$(-1/\varepsilon)$ à partir de Re$(1/\varepsilon)$, on peut notamment contrôler le choix des points représentatifs.

TABLEAU 2

Le tableau 2 illustre ce test dans le cas de l'or dans la région 9-15 eV ; nous avons d'abord effectué un calcul utilisant six points :

Les valeurs recalculées de $Im(-1/\varepsilon)$ sont moins "creusées" et la structure à 11.8 eV tend à s'effacer. En ajoutant six autres points, l'accord devient tout à fait satisfaisant, ce qui prouve que la courbe $Re(1/\varepsilon)$ est assez structurée pour redonner $Im(-1/\varepsilon)$ de façon correcte : les constantes optiques traduisent alors toutes les informations contenues dans le spectre.

En moyenne, les valeurs recalculées de $Im(-1/\varepsilon)$ diffèrent de moins de 2% de celles obtenues directement à partir du terme de volume V.

CHAPITRE IV

TECHNIQUES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV. A. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Tous les spectres présentés dans ce travail correspondent à des couches sans support.

L'iridium mis à part, tous nos échantillons ont été préparés par évaporation thermique et chauffage par effet Joule dans une enceinte à vide propre RIBER UNI 2, la pression initiale étant comprise entre 10^{-7} et 10^{-8} Torr. Le métal à évaporer est :

- ou bien fixé sur un filament de tungstène (Fe, Ni, Cu, Au, Pd, Pt)
- ou bien disposé dans un panier conique en fil de tungstène (Ti, V, Co, Ag, Pb, Bi, U)
- ou bien déposé dans un creuset de tungstène ou de molybdène (Mn, Cr, Bi).

Les échantillons d'iridium ont été préparés par MM. Hervieu et Cukier par chauffage sous bombardement électronique.

En général, la vitesse de dépôt des couches était élevée (comprise entre 10 et 100 Å/s), particulièrement dans le cas du plomb, du bismuth et de l'uranium ; l'iridium a été évaporé plus lentement pour éviter les projections de métal liquide (environ 1/20 Å/s).

Pour chaque métal, nous obtenons dans chaque évaporation une série d'épaisseurs différentes en disposant les supports de condensation à des distances variables de la source ; nous choisissons la quantité de métal à évaporer pour que les épaisseurs restent comprises entre 200 et 600 Å environ. Les supports de condensation maintenus à température ambiante sont ou bien des lamelles couvre-objets ultra-minces nettoyées préalablement à l'alcool ou bien des cristaux de sel gemme fraîchement clivés. Seul le vanadium a été détaché de son support de sel

par immersion dans l'eau distillée, tous les autres métaux ont été détachés de leur support à l'aide d'un mince film de collodion qui est ensuite complètement dissous dans un solvant approprié. De cette façon, ces films n'ont jamais été mis en contact avec l'eau ; de plus, certaines couches plus particulièrement réactives (Ti, Cr, Mn, Fe, Pb, U) ont été manipulées en atmosphère sèche, puis introduites très rapidement dans l'enceinte à vide du spectromètre.

Nous déterminons les épaisseurs des couches en pesant les lamelles de verre avant et après l'évaporation à l'aide d'une balance électriques de haute précision. La sensibilité théorique de la balance est de l'ordre du dizième de microgramme ; en pratique, l'intervalle de confiance à 95% est de quelques μg si on ne considère que les erreurs aléatoires. (La surface des échantillons sur les lamelles est de 1,8 cm^2 environ : pour un intervalle de confiance de 5 μg et une densité égale à 10, l'intervalle de confiance sur l'épaisseur est de 25 Å environ).

Elément	I_o exp.	I_o calc.	diff.(%)
Ti	26 400	32 025	+ 20
V	29 000	28 900	- 0.3
Cr	32 200	33 132	+ 2.8
Fe	60 500	71 900	+ 17
Co	95 500	94 956	- 0.6
Ni	56 000	31 071	- 45
Cu	112 000	77 800	- 30
Ag	77 000	73 600	- 4.5
Au	50 120	53 478	+ 6.5
Pd	130 000	95 000	- 27
Pt	30 600	38 800	+ 20
Bi	28 700	30 700	+ 6.6

Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées de l'intensité totale de la raie élastique (I_o en unités arbitraires).

TABLEAU 3

Comme la précision relative est inversement proportionnelle à la densité, les métaux légers (Ti, V ...) présentent les incertitudes les plus grandes. L'imprécision est donc de l'ordre de 10% en valeur relative, toujours en ce qui concerne les erreurs aléatoires. Les erreurs systématiques, dues notamment à l'étalonnage de la balance, ou accidentelles (par exemple dégazage sous vide des lamelles de verre) ne sont pourtant pas à exclure. Au moment de l'étude expérimentale présentée ici, nous n'utilisions pas encore systématiquement le test concernant l'intensité totale de la raie zéro (I_o). Mais nous avons pu déterminer les valeurs de I_o pour certains des spectres analysés ici, sans pouvoir garantir la parfaite linéarité dans la mesure de l'intensité du pic élastique. Le tableau 3 semble indiquer une surestimation des épaisseurs nominales dans le nickel, le cuivre et le palladium, tandis que celles des couches de titane et de platine seraient plutôt sous-estimées.

REMARQUES

Nous ne saurions trop insister sur l'importance primordiale de la qualité des couches minces ; en effet, on est souvent tenté d'utiliser des systèmes de mesure de plus en plus élaborés et des méthodes d'analyse parfois très sophistiquées, tout en employant des techniques anciennes pour la préparation des échantillons (couches déposées en vide "classique" et décollées par immersion du support dans l'eau). Les paramètres essentiels qui commandent dans chaque cas la qualité de la couche et qu'il faudrait indiquer chaque fois, sont notamment la vitesse de condensation ("vitesse d'évaporation"), la valeur de la pression initiale et la "propreté" du vide.

α/ La structure des couches (porosité, rugosité) dépend essentiellement de la vitesse d'évaporation ; or, ces propriétés ne sont pas seulement importantes pour la tenue mécanique des couches sans support, mais aussi pour les risques d'oxydation ultérieure lors du transfert de la couche de l'enceinte d'évaporation à celle du spectromètre. A ce sujet, nous avons pu constater que les couches d'uranium déposées à vitesse supérieure à 100 Å/s avaient un aspect métallique et argenté après l'évaporation ; elles

gardaient cet aspect pendant quelques jours avant de devenir un peu jaunes ; chauffés à l'air, ces films d'uranium prenaient rapidement une coloration sombre et les spectres obtenus avec ces couches perdaient par ailleurs l'aspect caractéristique des spectres d'uranium. Pour limiter l'oxydation superficielle , il est bon de laisser les couches sous atmosphère d'azote pendant au moins une heure après l'évaporation (Pb, U). Il ne semble pas possible d'obtenir des couches d'uranium ayant l'aspect métallique par évaporation lente en vide classique (nous étions mêmes obligés de recourir au compteur Geiger pour convaincre les spécialistes que nos couches étaient bien constituées d'uranium). Nous avons pu faire exactement les mêmes constatations avec des échantillons de tungstène préparés en vide classique à l'aide d'un canon à électron (aspect brunâtre, aucune résistance mécanique) et en vide propre en "flashant" un certain nombre de fils minces de tungstène (couches "argentées", bonne tenue mécanique sur les porte-échantillons).

β/ La contamination en volume dépend aussi directement de la vitesse d'évaporation et de la qualité du vide. Carillon et Gauthé (46, 48) ont montré l'effet catastrophique de la contamination carbonée dans les spectres des couches d'or préparées en vide classique : toutes les structures situées entre 5 et 30 eV se trouvent pratiquement noyées dans une seule bande centrée vers 25 eV.

Par ailleurs, l'effet "getter" des premiers métaux de transition (Ti, V) rend particulièrement indispensable l'utilisation d'une enceinte à vide propre élevé ($p < 10^{-7}$ Torr) pour la préparation de ces éléments.

γ/ La contamination en surface résulte d'une réaction chimique entre la couche et le milieu ambiant (formation superficielle d'oxydes, d'hydroxydes etc...). De façon générale ces réactions sont favorisées par l'eau (humidité de l'air ambiant, flottaison sur de l'eau distillée), mais dépendant également de la température, de la rugosité ou de la porosité des couches (voir α/).

La figure 14 montre le spectre d'un échantillon de titane chauffé à l'air

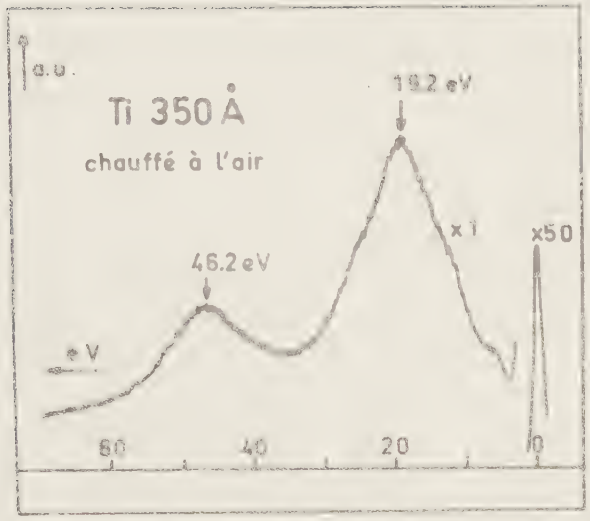


Figure 14

pendant une heure environ ; par rapport au spectre de la couche initiale, on remarque un élargissement et un déplacement du pic principal, la disparition du pic situé vers 33, 5 eV et un léger déplacement de la raie "lointaine" (à comparer avec la figure 18 a). Nous avons enregistré des spectres du même type après avoir laissé flotter un échantillon de titane sur de l'eau distillée pendant quelques minutes seulement. Dans certains cas, le métal peut disparaître complètement ; ainsi, une couche de tungstène s'est complètement transformée en un produit transparent après avoir flotté un jour sur de l'eau distillée ; la même réaction est observée immédiatement dans le cas du plomb. La technique de détachement des échantillons à l'aide d'un film de collodion nous a donc permis d'étudier un certain nombre de métaux assez réactifs pour lesquels le contact avec l'eau peut être gênant (Ti, Mn, Fe, Cu, Bi) ou absolument néfaste (U, Pb).

Quel est l' effet de la contamination en surface dans les spectres de pertes d'énergie ? Lorsque la surface libre du métal est en contact avec un milieu autre que le vide, le spectre du métal lui-même est modifié (dans l'aluminium le plasmon de surface se déplace de 10 eV vers 7, 5 eV en présence d'une couche de Al_2O_3) ; cet effet peut modifier localement les structures à faible perte d'énergie, mais globalement, la modification du spectre de surface n'entraîne probablement pas d'erreur notable dans la normalisation du terme de volume. Par ailleurs, le spectre propre des couches superficielles s'ajoute à celui du métal et risque d'altérer le spectre sur un domaine d'énergie assez étendu ; l'erreur relative ainsi introduite dépend directement

de l'épaisseur relative des couches de contamination, si on néglige les effets de diffusion plurale dans les deux milieux. Commeen général le spectre des composés chimiques est différent de celui du métal pur, leur superposition doit nécessairement conduire à des structures moins marquées dans le domaine "collectif" ou à l'apparition de nouvelles structures. L'examen attentif du spectre dans la région 5-35 eV permet donc souvent d'apprécier l'état chimique de l'échantillon (Ti, U, Pb, Cu, etc., voir également plus loin). Ainsi, nous avons par exemple calculé que le spectre de diffusion unique d'une couche composé de 75% de bismuth et de 25% de Bi_2O_3 présenterait une raie prédominante élargie de plus de 2 eV par rapport à la raie de plasmon du métal pur.

La contamination sous faisceau, dans l'enceinte du spectromètre, est fortement réduite par l'emploi d'un piège à azote liquide entourant l'échantillon ; l'utilisation de courants électroniques faibles ($\leq 2\ \mu A$) limite aussi considérablement ce type de contamination superficielle.

La conclusion évidente de tout ce qui précède est la suivante : avant de discuter et de comparer les spectres, il faudrait s'assurer que la "matière première" utilisée dans chaque cas présente les mêmes qualités ou les mêmes défauts.

IV. B. DEPOUILLEMENT ET SELECTION DES SPECTRES

Pour chaque élément, nous étudions un certain nombre d'échantillons correspondant souvent à des épaisseurs différentes ; pour chaque échantillon, nous enregistrons un assez grand nombre de spectres relatifs à des régions différentes : en effet, la faible section du faisceau au point de convergence situé dans le plan de l'échantillon (moins de 500 μ^2) permet d'explorer diverses zones du film, de surface utile $\geqslant 10^4\ \mu^2$ pour les porte-échantillons en feuille de tantale de 2/10 mm d'épaisseur.

Après étalonnage des abcisses (ΔE), nous mesurons les pertes d'énergie correspondant dans le spectre aux raies et aux variations de pente les plus marquées. L'examen global de tous les spectres d'un même élément permet d'apprécier la reproductibilité des structures et d'éliminer

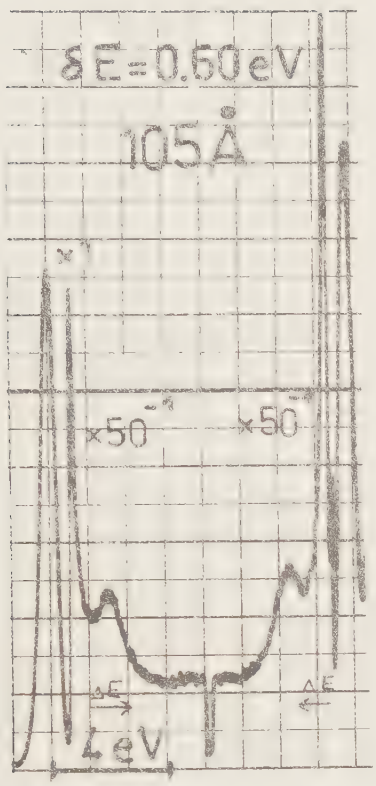


Figure 15 (*)

éventuellement des effets accidentels. Ensuite, nous déterminons la valeur moyenne de ces pertes d'énergie et l'intervalle de confiance à 95% correspondant.

Comme nous l'avons déjà expliqué plus haut, cet intervalle dépend surtout de la finesse des structures, à condition que le nombre de mesures soit assez élevé (supérieur à 20 par exemple). Pour ne pas alourdir la présentation des résultats, nous ne donnerons pas chaque fois l'intervalle de confiance, mais nous indiquerons ci-dessous quelques exemples représentatifs ainsi que les cas extrêmes :

- titane (22 spectres) : 17.65 ± 0.15 eV
  47.6 ± 0.5 eV
- nickel (18 spectres) : 3.2 ± 0.2 eV
  68.3 ± 0.5 eV
- or : 105 Å (41) : 2.06 ± 0.10 eV (23 spectres) (figure 15)
  125 Å (41) : 2.26 ± 0.04 eV (42 spectres)
  220 Å (présent travail) : 60 ± 1 eV (figure 1 b)
- bismuth : 13.95 ± 0.15 eV (figure 16)
  24.45 ± 0.2 eV
  27.3 ± 0.2 eV
  52 ± 2 eV
- uranium : 101 ± 1 eV
  117 ± 1 eV

(*) Spectre d'une couche d'or très mince, extrait de (41)

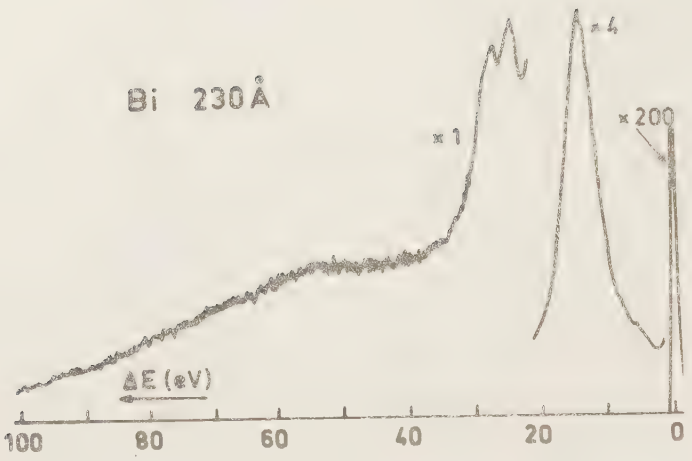


Figure 16

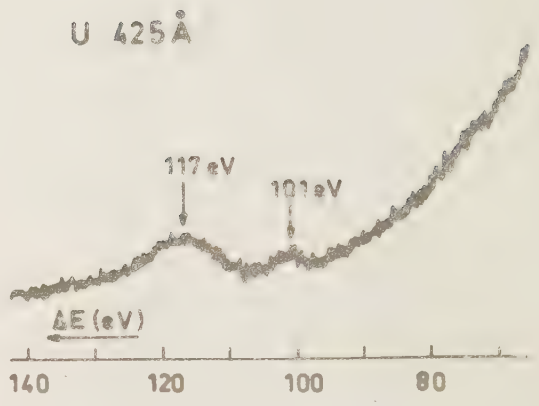


Figure 17

Nous choisissons alors un spectre déterminé pour mesurer l'intensité I en fonction de ΔE (figure 1 b) ; ce choix est guidé par les considérations suivantes :

- 1). les positions des structures doivent correspondre aux valeurs moyennes déterminées précédemment ;
- 2) le bruit de fond doit être aussi faible que possible ; nous avons essayé de réduire ce bruit en utilisant un enregistreur multi-canal sans obtenir d'amélioration sensible par rapport à l'enregistrement graphique des spectres isolés.

Les figures 1 b, 16 et 17 montrent des spectres sélectionnés en vue d'une analyse quantitative. Nous avons effectué une déconvolution par la distribution en énergie du pic élastique dans les cas suivants : Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Pt, Pb et Bi. La correction de déconvolution, déjà faible dans le spectre du cobalt, devient néglegeable dans celui du fer. Il est donc inutile de procéder à cette correction lorsque les spectres ne présentent que des structures assez larges par rapport à δE(Ti, V, Cr, Mn, Pd, Ir, U).

Remarque : au lieu de sélectionner un spectre isolé pour déterminer l'intensité I (ΔE) on pourrait effectuer des moyennes statistiques sur tous

les spectres dont nous avons pointé les raies. Mais comme nous savons à priori que les positions des raies sont dispersées sur l'étendue de l'intervalle de confiance, cette méthode réduirait l'amplitude des structures. Il nous paraît donc plus judicieux d'effectuer des moyennes sur les intensités relatives de deux raies ou d'une raie et d'un creux et de s'assurer que le spectre sélectionné correspond bien à ces moyennes.

IV. C. DESCRIPTION DES SPECTRES EXPERIMENTAUX

Après avoir éventuellement corrigé les effets dus à la largeur finie du pic élastique, nous analysons le spectre expérimental "déconvolué" (ES) en ses composantes fondamentales :

- le spectre de diffusion unique $I_1(\Delta E)$, lui-même somme du spectre de surface (S) et du spectre de volume (V) ;
- la contribution de diffusion double $I_2(\Delta E) = D S$;
- dans certains cas, la contribution de diffusion triple $I_3(\Delta E) = TS$.

Pour la présentation des résultats, nous avons réparti les seize métaux en quatre groupes d'importance inégale.

Dans les tableaux, nous donnerons les positions des maximums de la fonction perte d'énergie quand celle-ci a déjà été déterminée par d'autres chercheurs (tableaux 5 et 6) ; dans les autres cas, nous indiquons directement les positions des raies observées dans les spectres (tableau 4). De toute façon, si les structures sont nettes et si les effets de surface sont faibles, les positions relatives à ces deux types de courbes sont identiques.

Dans ce chapitre, nous ne décrirons pas en détail le spectre de volume, car la fonction perte d'énergie (qui lui est proprotionnelle) ne sera analysée qu'après présentation des constantes optiques.

IV. C. 1. Les métaux de transition de la première série (Ti-Ni) (21, 53)

Les figures 18 montrent nos spectres expérimentaux (ES) ainsi que les premiers résultats de l'analyse quantitative. Le tableau 4 rassemble les positions moyennes des structures les plus marquées dans ces spectres, comparées avec d'autres résultats obtenus par transmission

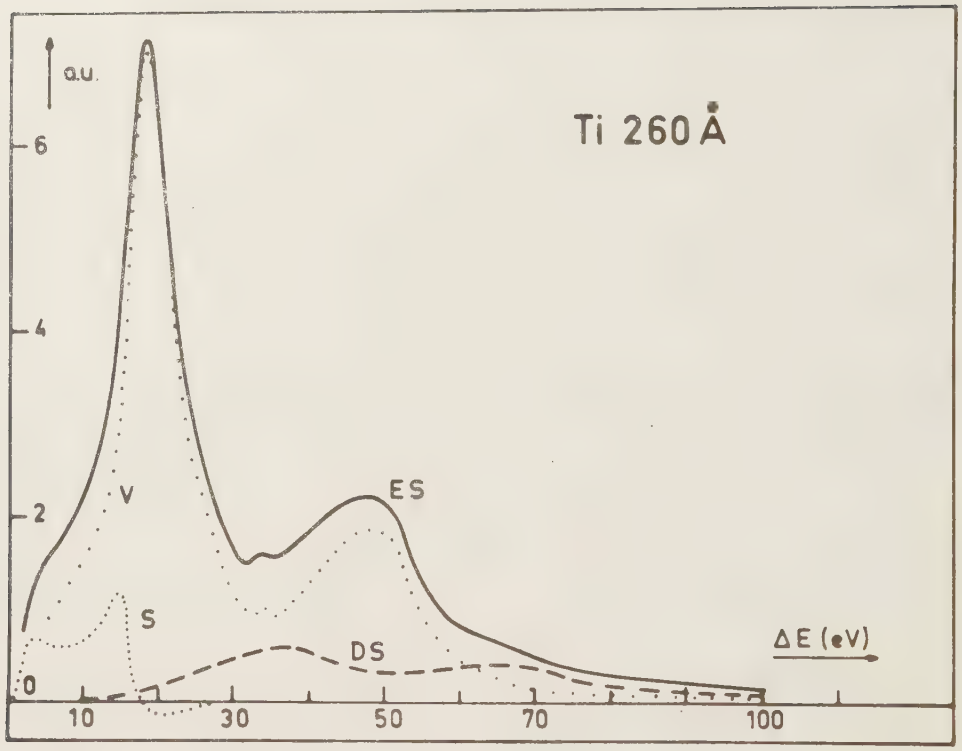


Figure 18 a

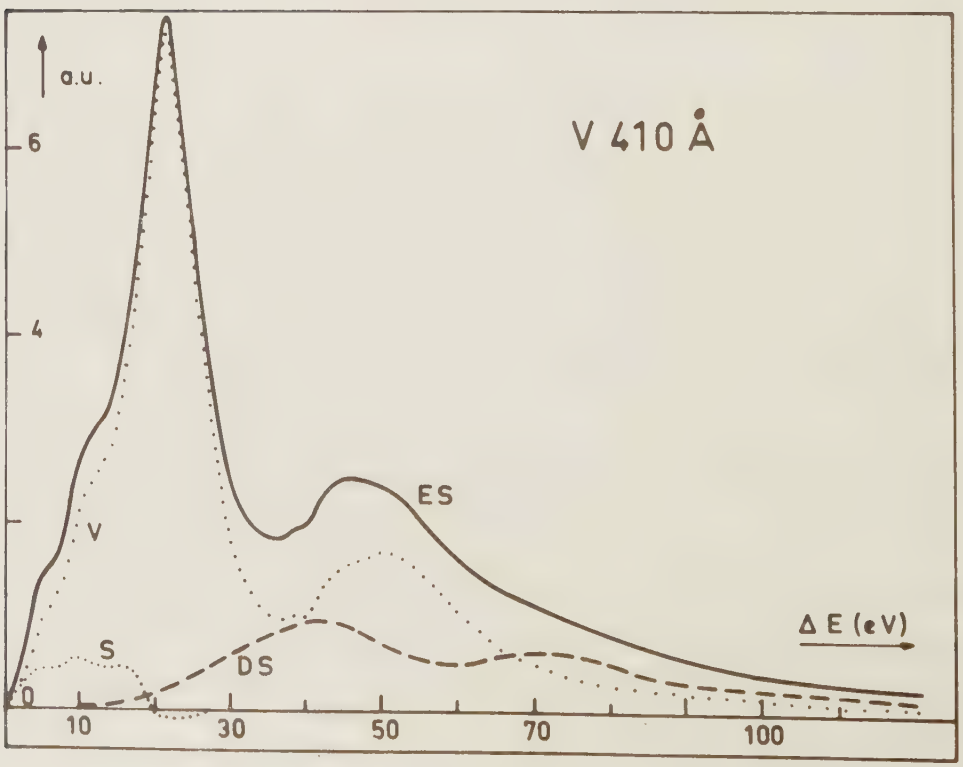


Figure 18 b

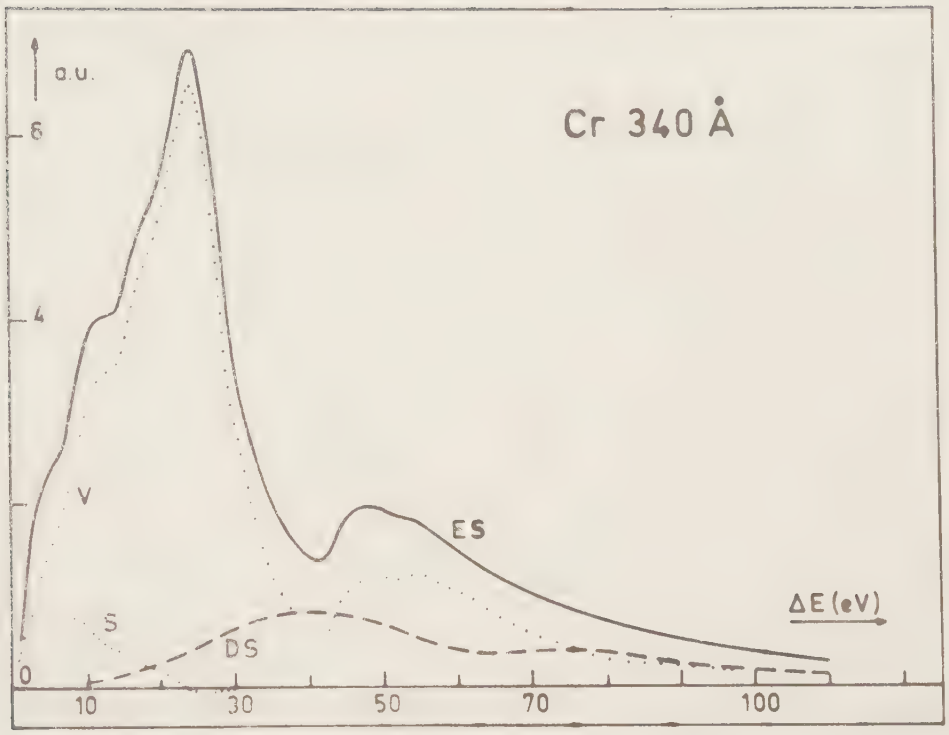


Figure 18 c

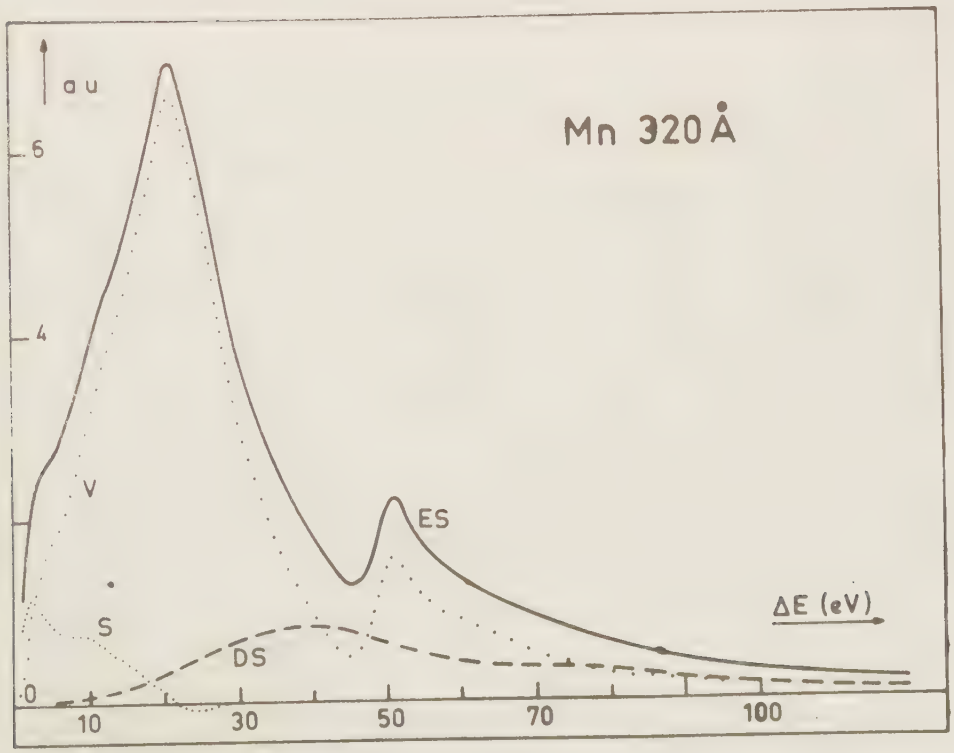


Figure 18 d

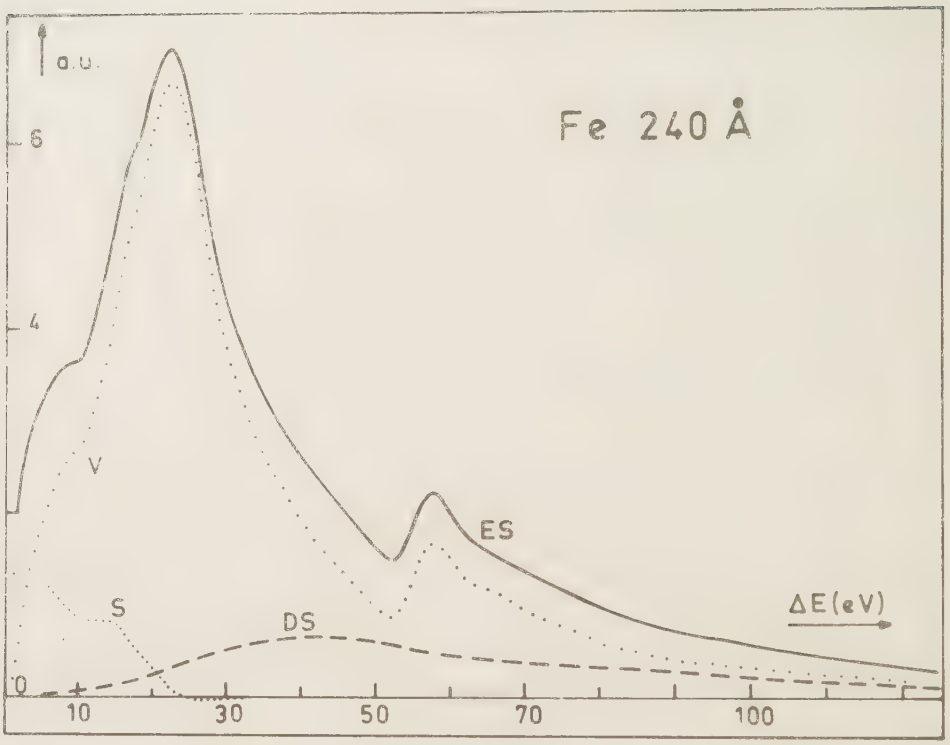


Figure 18 e

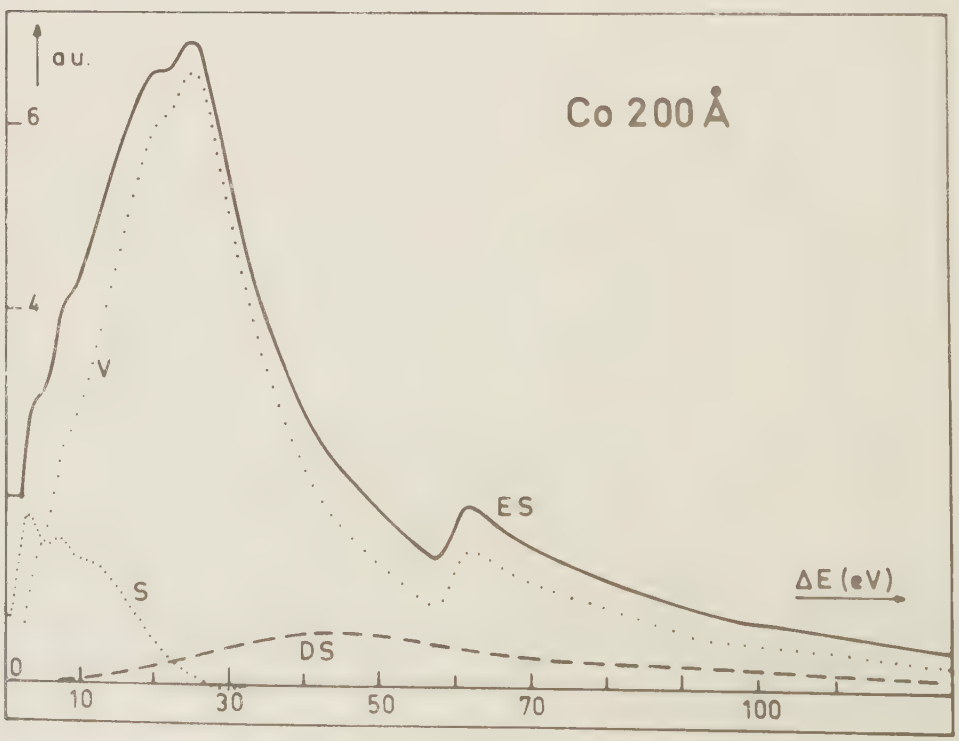


Figure 18 f

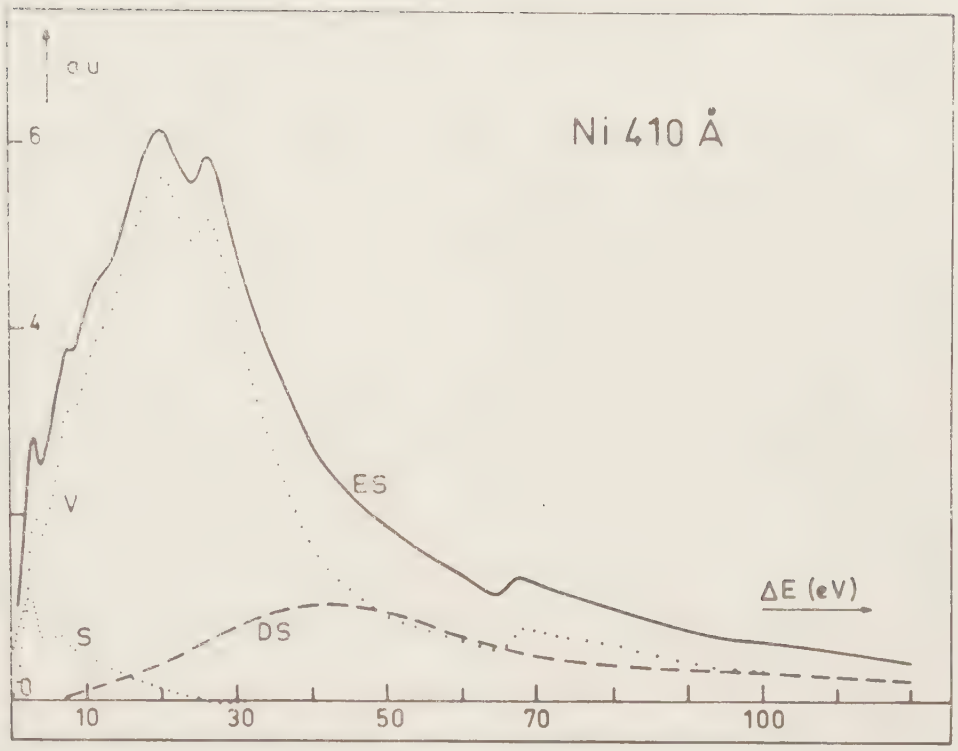


Figure 18 g

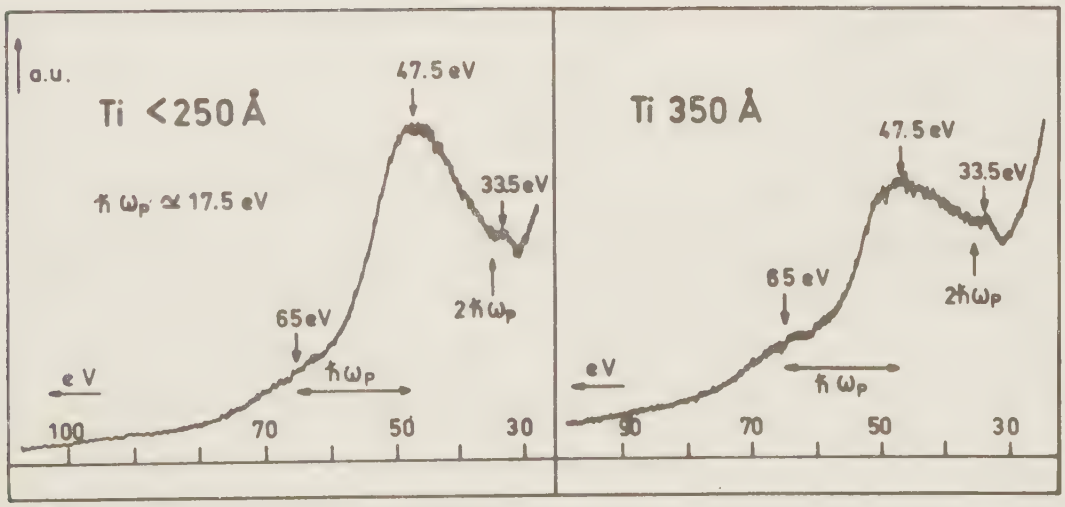


Figure 19

Misell et Atkins (11), Bakulin et ses coll. (54-56), Trebbia (10)) ou par réflexion (Robins et Swan (57)).

La raie observée par Robins et Swan à 61.8 eV dans le titane est probablement due à une diffusion double (plasmon $\hbar\omega_p \simeq 17.5$ eV plus une perte d'énergie de 47.5 eV). La figure 19 montre clairement l'effet de la diffusion double : l'importance de la variation de pente observée vers 65 eV et l'intensité du spectre au voisinage de $2\hbar\omega_p \simeq 35$ eV augmentent avec l'épaisseur du film. Les corrections calculées de pertes doubles (DS) (figure 18 a) montrent d'ailleurs que la variation de pente est entièrement due à la diffusion double. A notre avis, les raies les plus lointaines observées par Robins et Swan (dernière colonne du tableau 4) sont toutes dues à la diffusion double, particulièrement importante dans les spectres par réflexion. Il est amusant de constater que les petites raies fines observées par Misell et Atkins à 67.4 eV dans le vanadium et à 75.9 eV dans le chrome, n'apparaissent qu'après correction des effets de diffusion plurale ; si l'on considère la largeur des structures du spectre de diffusion double DS (figures 18 b et c), il semble difficile qu'une raie aussi fine (environ 1 eV de largeur) puisse apparaître après une telle correction. Par ailleurs, il faut noter l'excellent accord entre les résultats de Misell et Atkins et ceux de Robins et Swan pour ces deux raies...

Les spectres de surface présentent des formes diverses et sont partiellement responsables de certaines variations de pente observées vers les faibles pertes d'énergie. Dans le titane, le pic principal du spectre de surface, situé vers 13 eV, est complètement masqué par la superposition du pic de plasmon situé à 17.65 eV dans le spectre de volume. Par ailleurs, nos calculs montrent (figure 18 g) que les deux premières raies du nickel sont dues à la superposition d'une contribution de surface et de volume. Comme les positions des raies de surface sont décalées vers l'origine par rapport aux raies de volume (figure 18 g), ces deux raies doivent se déplacer dans le spectre total lorsque l'épaisseur de la couche varie.

TITANE :								
Travail présent	(5.2)			17.65	33.5	47.6		(65)
Bakulin et al.				17.5				
Robins et Swan	(5.5)			17.6	(33.6)	48.3		61.8
Trebbia					(33.5)	46		
VANADIUM :								
Travail présent	(5.6)	(11)		21.5	(39.0)	45.7		
Misell et Atkins	(5.8)	(12.5)		22.1	(42.0)	48.0		67.4
Bakulin et al.				21.6				
Robins et Swan	(5.4)			21.6	(41.9)	51.6		67.4
Trebbia					(38)	48		
CHROME :								
Travail présent	(5.1)	(11.6)	(18.2)	24.4		48.0	(53.5)	
Misell et Atkins	(5.7)	(13.2)		24.6		50.0	56.4	75.6
Robins et Swan	(4.9)	(9.3)		24.3	(35.7)	47.6	57	75.9
Trebbia					47	49	56	
MANGANESE :								
Travail présent	(4.5)	(11.4)		21.3		51.0		
Robins et Swan		(10.2)		21.0	(41.8)	52.0		82.2
Trebbia						50.5		
FER :								
Travail présent		(8.0)	(17.5)	22.6		57.3		
Misell et Atkins	(4.9)	(10.0)	(17.8)	23.3		57.5		
Bakulin et al.		(8.0)	(17.8)	24.4	(31.0)	56.0		
Robins et Swan	(5.3)	(8.0)	(15.8)	23.0		56.6	(67.0)	
Trebbia						57		
COBALT :								
Travail présent	(4.3)	(7.9)	20.7	24.8		62.5		
Misell et Atkins	(5.3)	(10.3)	19.8	22.8		62.2		
Bakulin et al.		(8.0)	19.5	25.5	(33.0)	62		
Robins et Swan	(4.6)	(8.2)	(17.9)	25.7		62.5		
Trebbia						62		
NICKEL :								
Travail présent	3.2	7.2	(11.7)	20.4	26.4	68.3		
Misell et Atkins	(4.2)	(7.7)	(13.6)	21.0	26.9	68.5		
Bakulin et al.		(8.1)		20.3	26.4	67	(32.7)	
Robins et Swan	(>4.3)	8.3		19.5	27.1	68.0		
Trebbia						69		

Les positions (eV) des structures dans les spectres de pertes d'énergie (54,55,56,57,10 et 11) ; les nombres entre parenthèses correspondent à de simples variations de pente .

TABLEAU 4

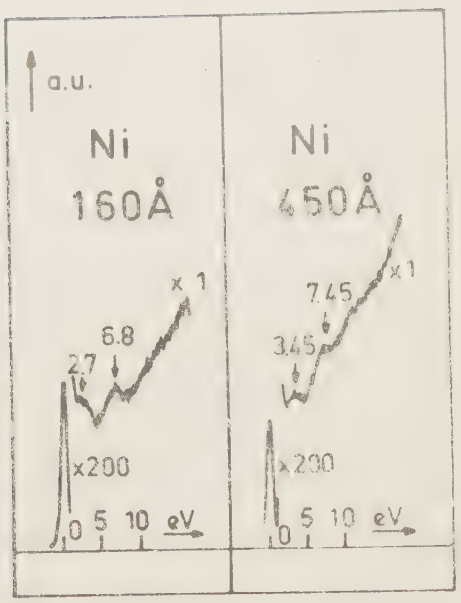


Figure 20

La figure 20 montre en effet ce décalage pour deux couches d'épaisseurs très différentes ; par ailleurs, les contributions de surface renforcent les intensités de ces deux raies dans le spectre correspondant au film le plus mince (160 Å).

IV. C. 2. Le palladium, le platine et les métaux nobles (51, 58)

Les métaux nobles (cuivre, argent, or) ont été étudiés par de nombreux chercheurs depuis bien des années (17, 19, 46, 48, 59 -64), alors que le palladium et le platine ont fait l'objet de travaux moins nombreux (17, 19, 64). Les figures 21 montrent les spectres ES décomposés en leurs contributions V, S, DS (et TS dans le cas de l'or dont nous avons exploré le spectre jusqu'à 190 eV). Le tableau 5 rassemble les positions des maximums de la fonction perte d'énergie comparée avec les résultats de Daniels (17, 19) et les positions des raies dans les spectres par réflexion de Swan et ses coll. (57, 64).

En dessous de 10 eV, les spectres présentent, à l'exception du palladium, deux raies relativement fines, la première étant dédoublée dans le spectre du cuivre ; toutes ces raies sont dues, comme dans le nickel, à la superposition de contributions de volume et de surface (V et S sur les figures 21) ; les structures de S sont cependant légèrement décalées par rapport à celles de V, ce qui est à l'origine du déplacement de ces raies

CUIVRE :									
Travail présent	2.8	4.2	7.8	12.5	21.0	28.2		83	
Daniels	2.2	4.5	7	12	20.5	27.6			
Robins et Swan		4.5	7.6		19.1	27.3		77.4	
ARGENT :									
Travail présent	3.8	8.2		17.7	24.8	32.4	54	66.5	~80
Daniels	3.78	7.6		17.3	25.2	32.5			
Lynch et Swan	4.2	7.6		17.0	24.4	33.6	53.5	67.7	81.4
OR :									
Travail présent	2.6	6.0	~12	16.8	24.7	32.4		~60	
Daniels	2.7	6.4		16.8	25.4	33		60	
Lynch et Swan	3.3	5.8	10	15.3	24.3	33.1		62.9	
PALLADIUM :									
Travail présent		8		17.7	26.7	32.7		57.5	~69
Daniels		7.4		18	25.2	33.3		60	
Lynch et Swan		6.8		16.1	24.2	34.3		63.6	
PLATINE :									
Travail présent	2.5	7		17	27	33.2		56	73
Daniels		6.8		17	27	35		60	
Lynch et Swan		7.8			28.2			55.2	73.4

Les positions (eV) des maximums de $Im(-1/\varepsilon)$ (présent travail et Daniels (17,19)) et des spectres par réflexion de Swan et al. (57,64) .

TABLEAU 5

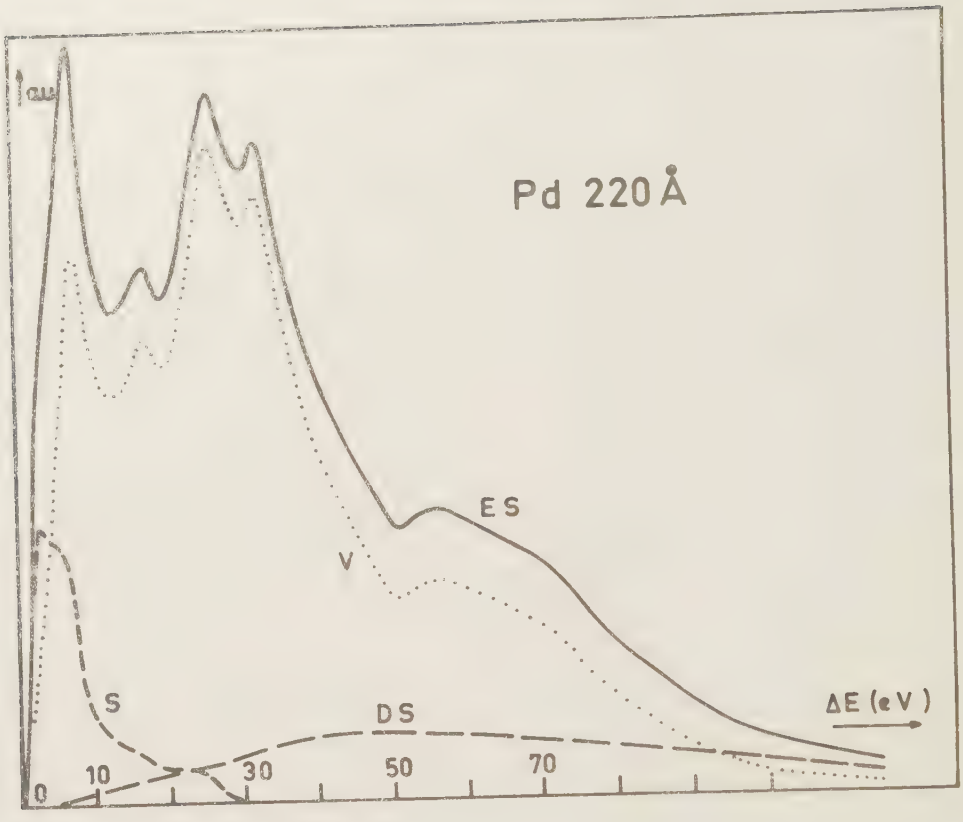


Figure 21 a

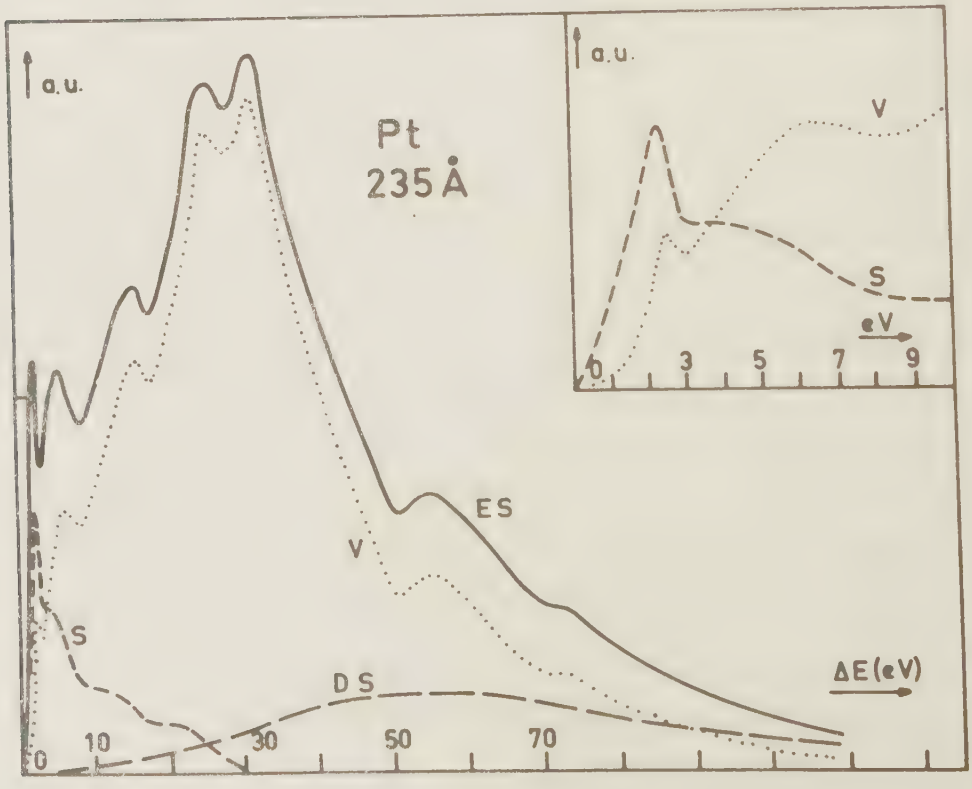


Figure 21 b

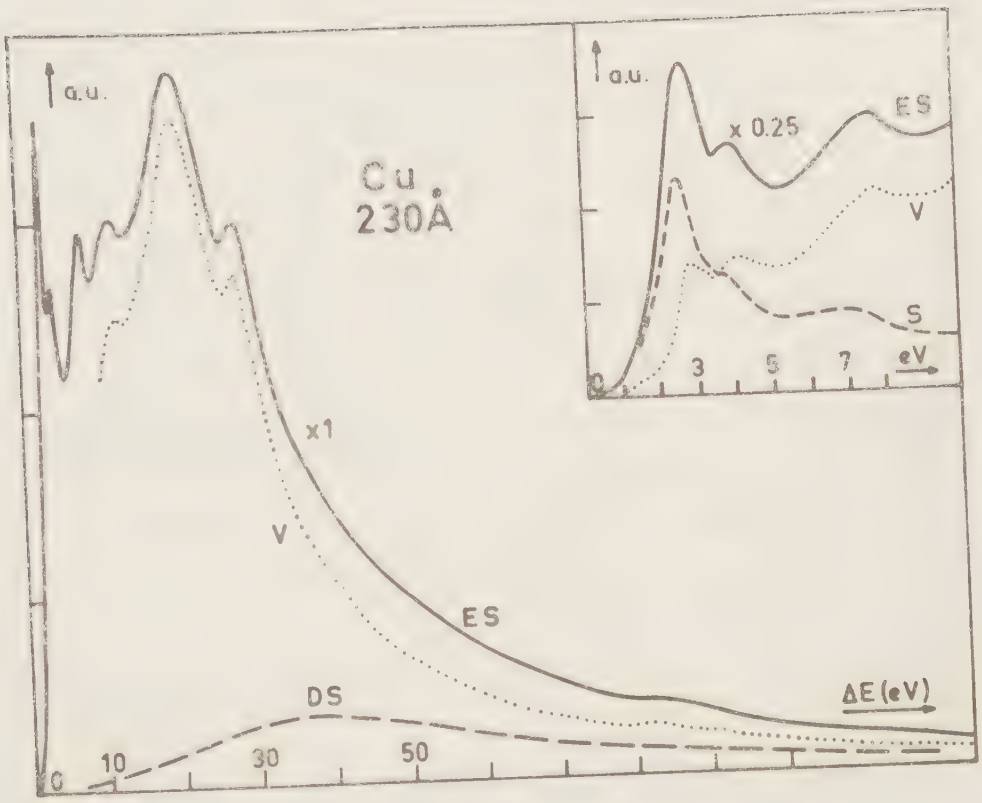


Figure 21 c

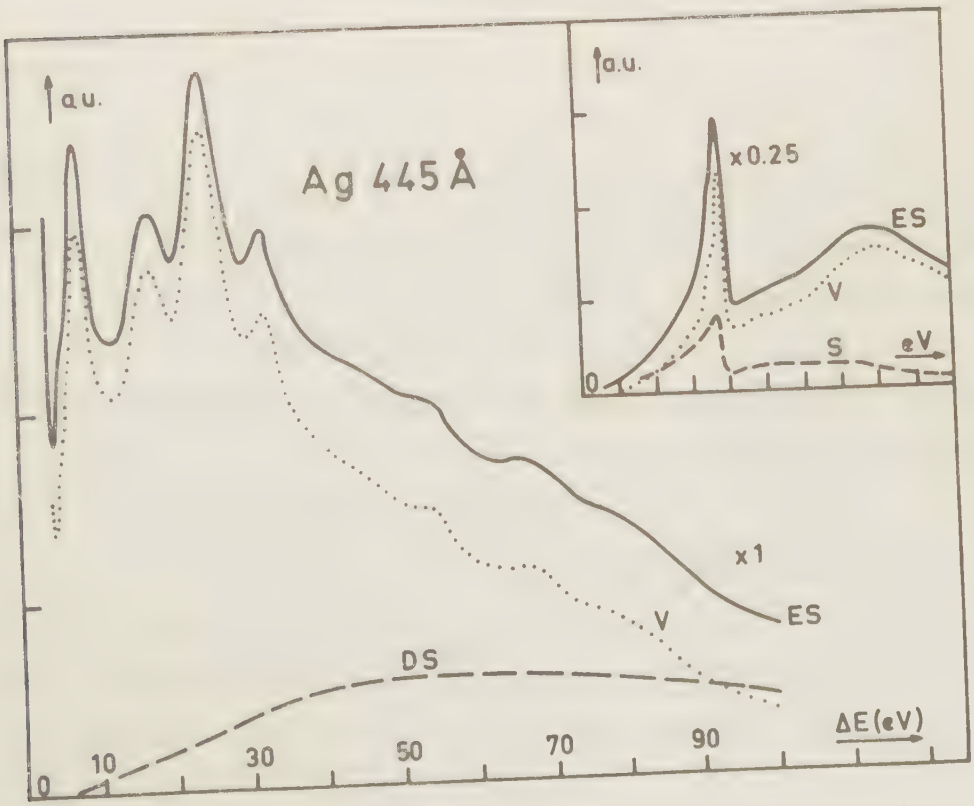


Figure 21 d

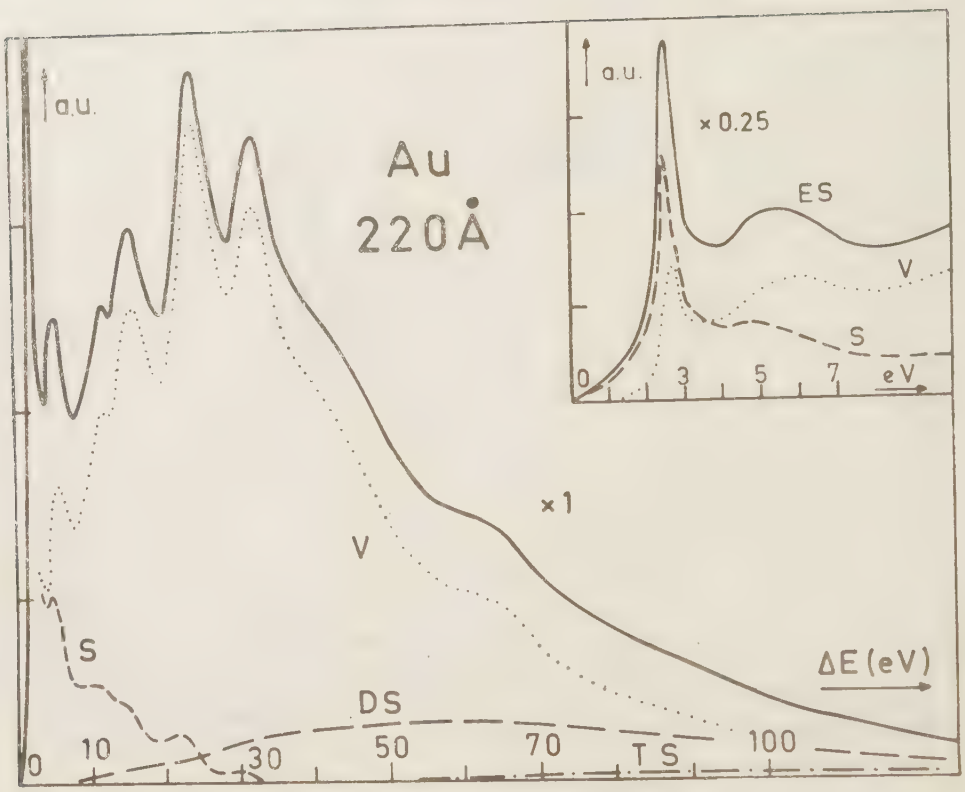


Figure 21 e

lorsque l'épaisseur des couches varie. Ce résultat illustre la finesse de notre méthode d'analyse (la raie située vers 2,5 eV dans l'or donne par décomposition une raie de volume à 2,6 eV et une raie de surface vers 2,4 eV) et sa facilité d'utilisation, comparée avec les méthodes plus laborieuses utilisées antérieurement pour aboutir qualitativement au même résultat (41, 65, 66).

Les spectres de diffusion unique présentent une large bande comportant plusieurs structures bien localisées, dont les intensités sont comparables. Il n'est pas étonnant, dans ces conditions, que les spectres de diffusion double (et, à fortiori, triple) ne présente qu'un seul maximum très plat. Les figures montrent aussi que le "fond continu" est

essentiellement dû au spectre de diffusion simple en volume, du moins en-dessous de 50 eV. De toute façon, dans ces spectres, aucune structure ne trouve son origine dans la diffusion plurale.

IV. C. 3 Le plomb et le bismuth (67, 68)

Comme nous l'avons déjà souligné, le plomb est très difficile à étudier par suite de sa grande réactivité chimique ; l'éventuelle contribution d'une couche superficielle formée de composés du plomb pourrait sensiblement modifier les valeurs absolues des constantes optiques dans certaines régions du spectre et fausser les intensités relatives de certaines raies ; cependant, l'allure générale et la position des raies ne sont certainement pas profondément modifiées.

PLOMB :								
Travail présent	8		12.9	18.75	22.7	36	50.5	62
Leder	6.7		13.8		21,4			
Powell(± 0.2eV)	10.6		13.9	20.1	23.3	27.5	42.2	
BISMUTH :								
Travail présent	5	-	13.95	24.4	27.3	-	52.5	
Zacharias	5.3	9.5	14.4	24.6	27.8	29.7	-	
Les auteurs(74)	5	10	14.0	24	27	29	52	
Sueoka	5.6		14.1		28			
Powell	5.3	9.9	14.7	24.8		29		

Les positions (eV) des maximums de $Im(-1/\varepsilon)$ (travail présent et (72)) comparées avec celles des raies dans les spectres par transmission (69,71,74) et par réflexion (70).

TABLEAU 6

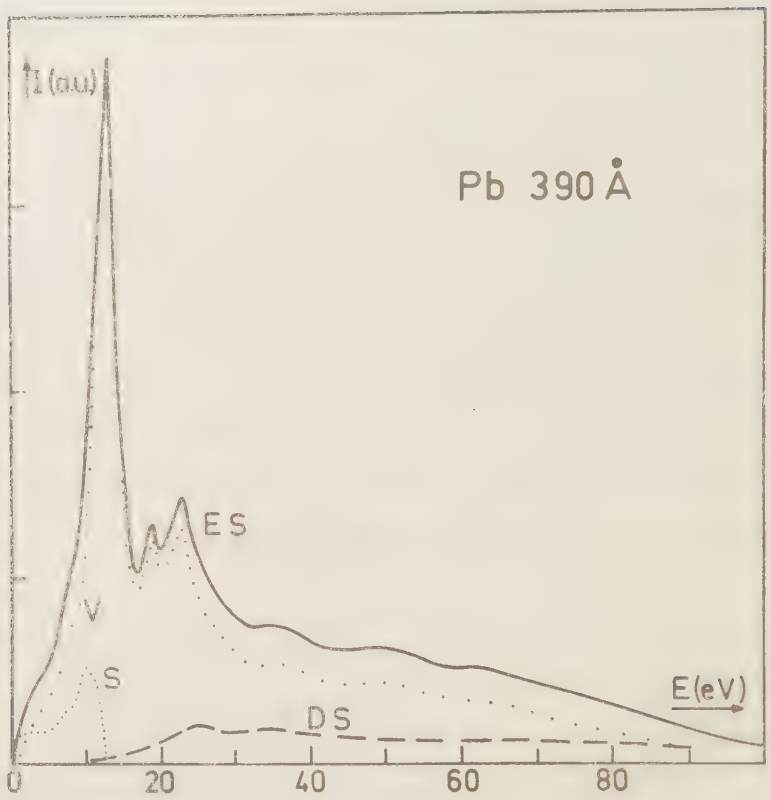


Figure 22 a

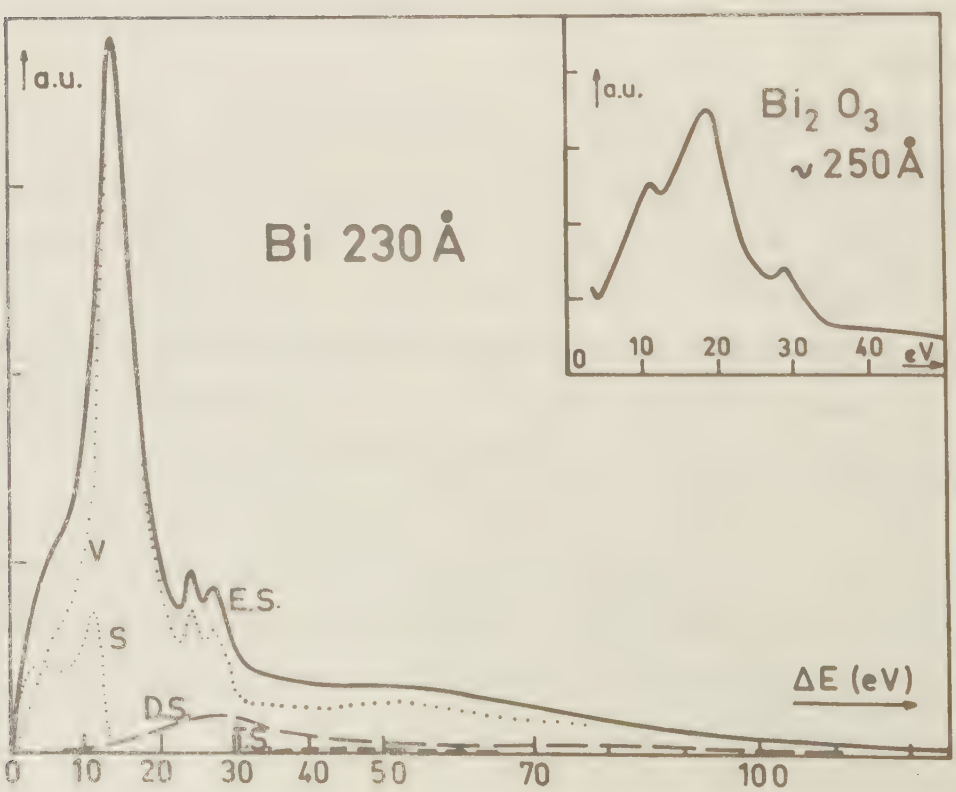


Figure 22 b

La figure 22 montre l'importance relative des différentes composantes du spectre expérimental des deux métaux. Le tableau 6 rassemble les positions des maximums de la fonction perte d'énergie comparées aux résultats de différents auteurs (69-72, 74).

Les deux spectres se caractérisent par la présence d'une raie prédominante relativement fine (largeur de 3 eV environ dans le plomb et 5.5 eV environ dans le bismuth) qu'on peut attribuer à l'excitation de plasmons (oscillations collectives des électrons $6s^2\ 6p^N$, N = 2, 3). Le spectre de surface présente une raie principale à environ 10 eV (Pb) et 11 eV (Bi) en bon accord avec les résultats de Powell.

L'allure du spectre de diffusion double est moins monotone que dans les métaux nobles et la structure observée vers 38 eV dans le plomb est au moins partiellement due à la diffusion double.

Dans le bismuth, nous avons étudié également le spectre du α-sesquioxyde Bi_2O_3 obtenu en chauffant une couche de bismuth à l'air humide. Des couches presque transparentes obtenues en laissant flotter les échantillons pendant plusieurs heures sur de l'eau distillée donnent des spectres semblables à celui de Bi_2O_3 (figure 22 b). Les raies de ces spectres sont situées à 11, 18.5 et 29 eV. Nous avons également observé un élargissement du pic principal vers les faibles pertes d'énergie avec des échantillons ayant flotté seulement quelques minutes sur de l'eau distillée. Cet effet pourrait être lié à la raie située à 11 eV dans le spectre de l'oxyde (ou de l'hydroxyde). Par ailleurs, nous n'avons pu observer la raie qui apparaît vers 29 eV lorsque les échantillons sont décollés par immersion du support (NaCl) dans l'eau (72, 74) ; il faut noter ici que le spectre de l'oxyde présente une raie à 29 eV .

IV. C. 4. L'iridium et l'uranium (23, 52)

A notre connaissance, ces deux métaux ont été relativement peu étudiés en perte d'énergie (64, 73).

Dans l'iridium, nous observons peu de structures dans le domaine collectif ; les positions des raies (26.5, 51.5 et 63.5 eV) sont en assez bon accord avec celles de Lynch et Swan (28.6, 51.3 et 65.5 eV). Le spectre

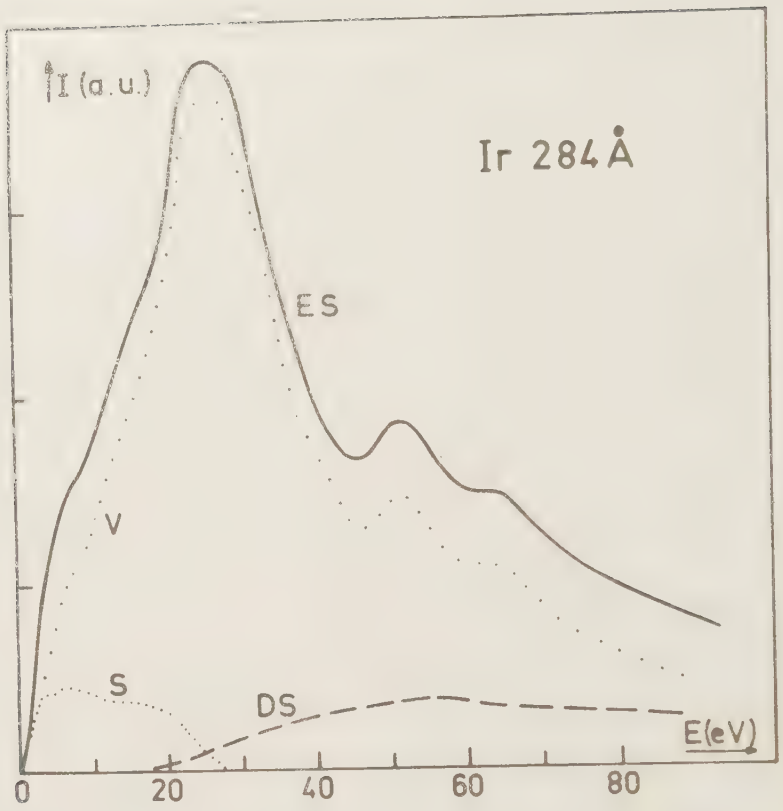


Figure 23 a

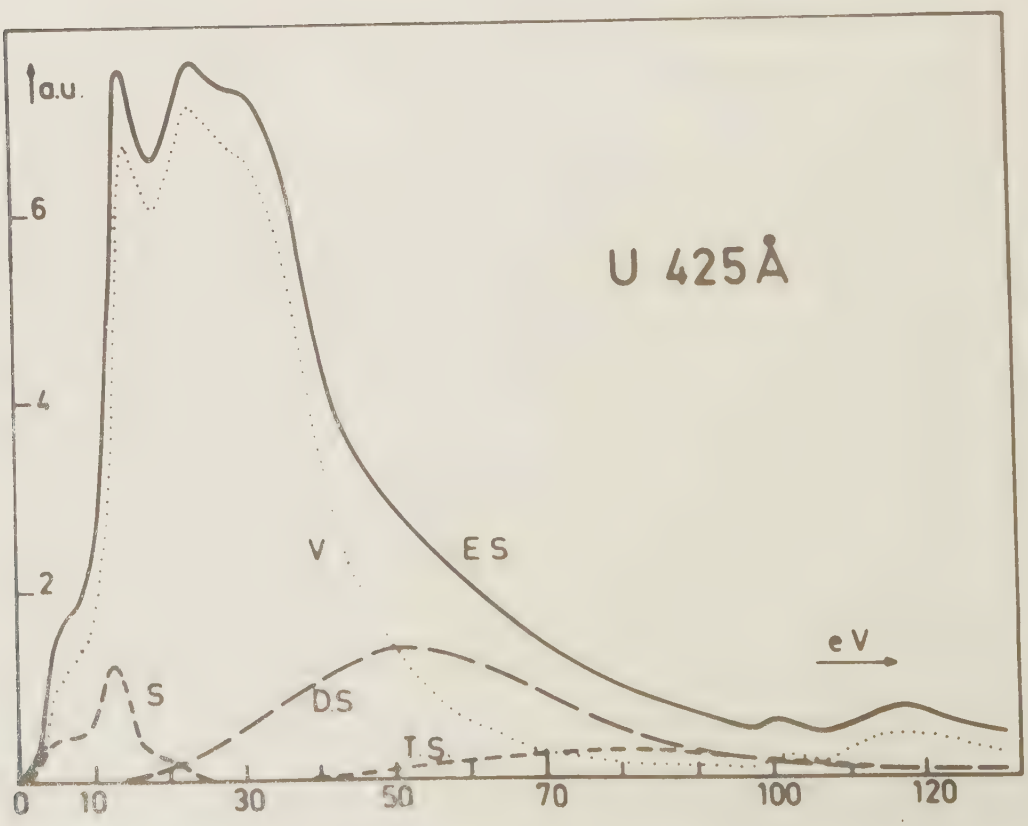


Figure 23 b

de surface ne présente pas de véritable raie et la répartition spectrale de la diffusion double est aussi très plate (figure 23 a).

Le spectre de l'uranium présente des maximus à 15.7 ± 0.5 eV à 24.6 ± 0.5 eV et deux structures lointaines relativement marquées à 101 ± 1 eV et à 117 ± 1 eV. La forme générale du spectre observé par Pradal et Saporte est en bon accord avec nos résultats, mais les valeurs des pertes d'énergie y sont de 10 à 30% plus élevées que les nôtres. Nous observons par ailleurs deux variations de pente vers 6 eV et vers 31 eV. Le spectre de surface comporte une raie assez fine vers 13 eV (figure 23 b).

La figure 24 montre l'importance relative des contributions de diffusion simple (V) et de diffusion plurale (DS, TS) dans le domaine des grandes pertes d'énergie.

IV. D. COMPARAISON AVEC QUELQUES RESULTATS OPTIQUES

Pour conclure ce chapitre, nous avons comparé sur les figures 25, 26, 27 certaines fonctions optiques calculées par notre méthode avec les résultats de mesures optiques.

Sur la figure 25, nous comparons nos résultats (courbes en trait plein) avec les mesures directes d'absorption du rayonnement synchrotron (75-77). Les valeurs des seuils d'absorption portées sur la figure 25 sont extraites des tables de Bearden et Burr (78). La figure 26 montre nos résultats comparés à ceux qui sont déduits de la mesure du pouvoir réflecteur dans la région $\hbar\omega \leq 50$ eV (79, 81). La figure 27 montre que nos résultats sont en bon accord, entre 2 et 5 eV, avec les mesures optiques effectuées sur des échantillons préparés dans des conditions très semblables aux nôtres (82).

L'écart entre nos valeurs de μ et celles de Haensel et ses coll. est assez important, en valeur relative, dans le titane, le vanadium, le nickel, le cuivre et le platine, mais l'allure générale est très semblable dans les deux types de courbes. Cet écart pourrait être dû, en partie, à une erreur dans la détermination des épaisseurs des films de titane, de

nickel et de cuivre (voir tableau 3). Le fait d'utiliser D = 350 Å dans le calcul des spectres du nickel réduit sensiblement l'écart entre les deux courbes.

L'ensemble des figures et des tableaux précédents, ainsi que les comparaisons que nous aurons l'occasion de faire dans le chapitre suivant, souligne la bonne qualité de nos spectres et illustre les possibilités de notre méthode d'analyse quantitative.

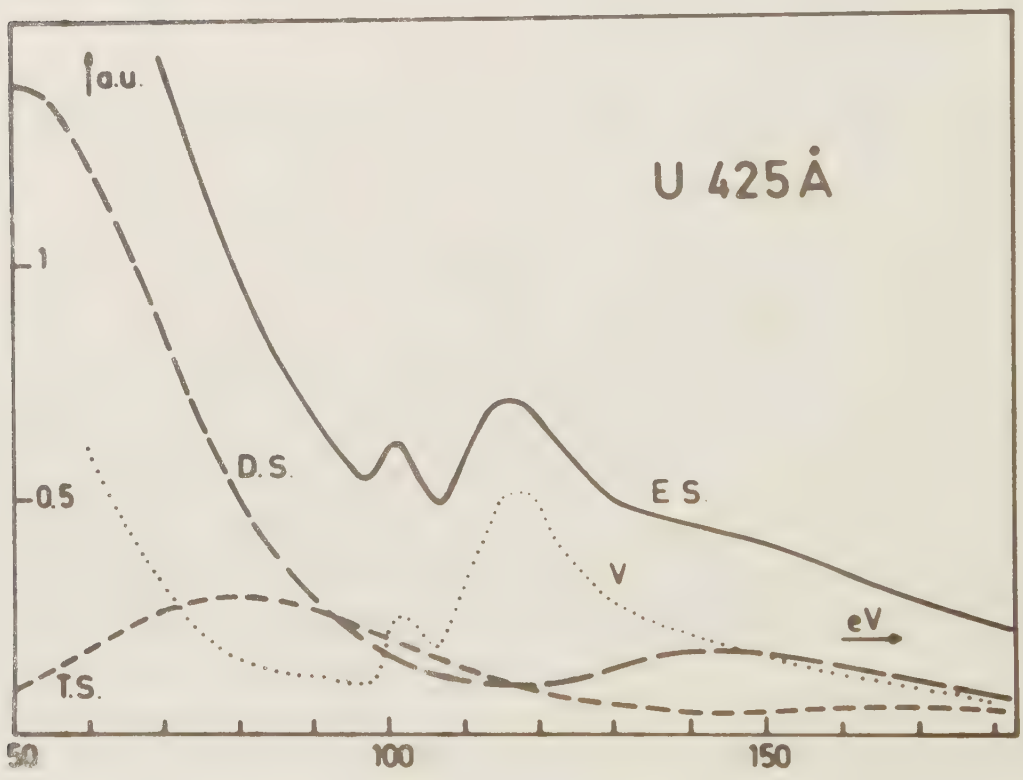


Figure 24

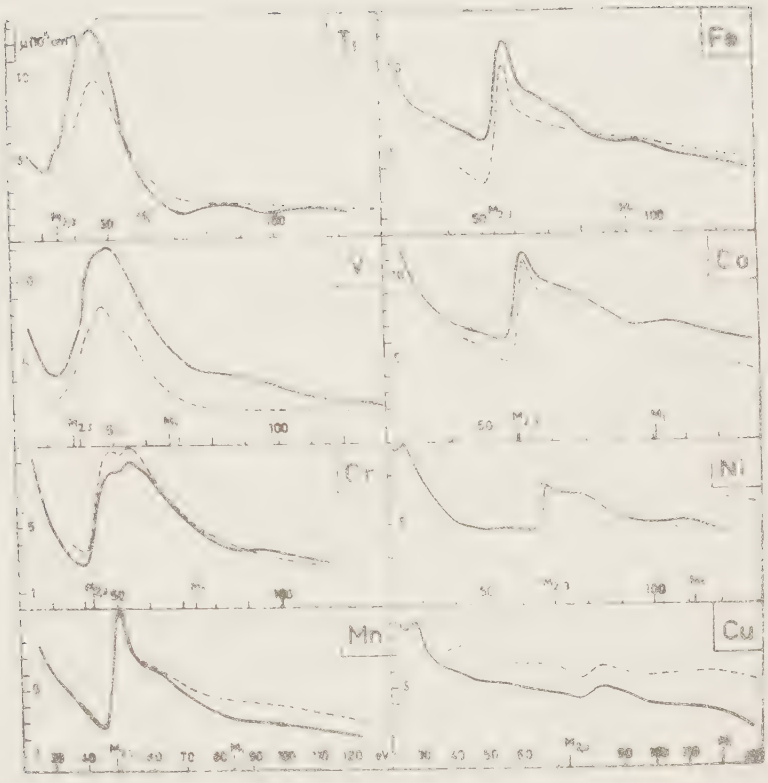


Figure 25 a

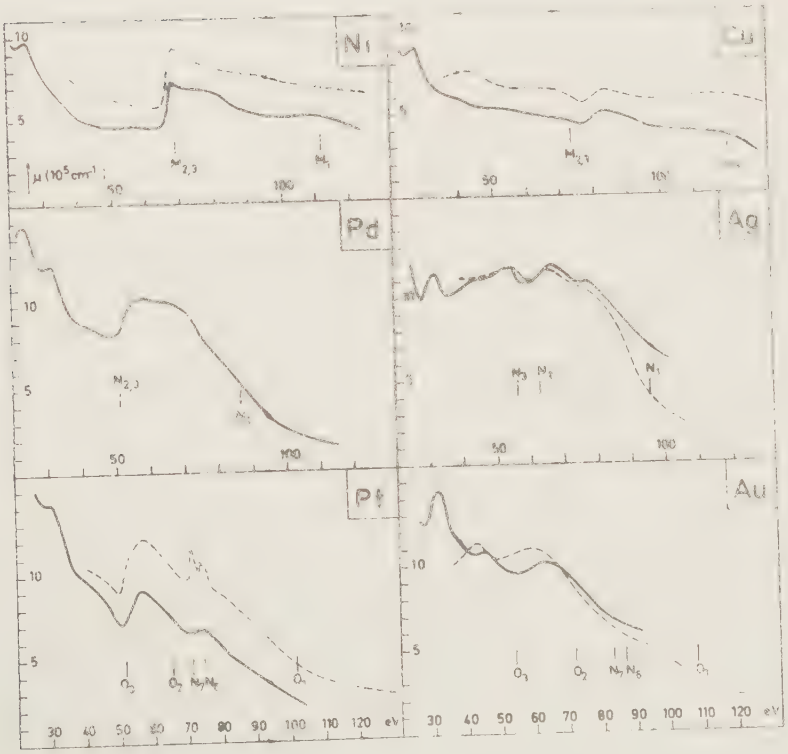


Figure 25 b

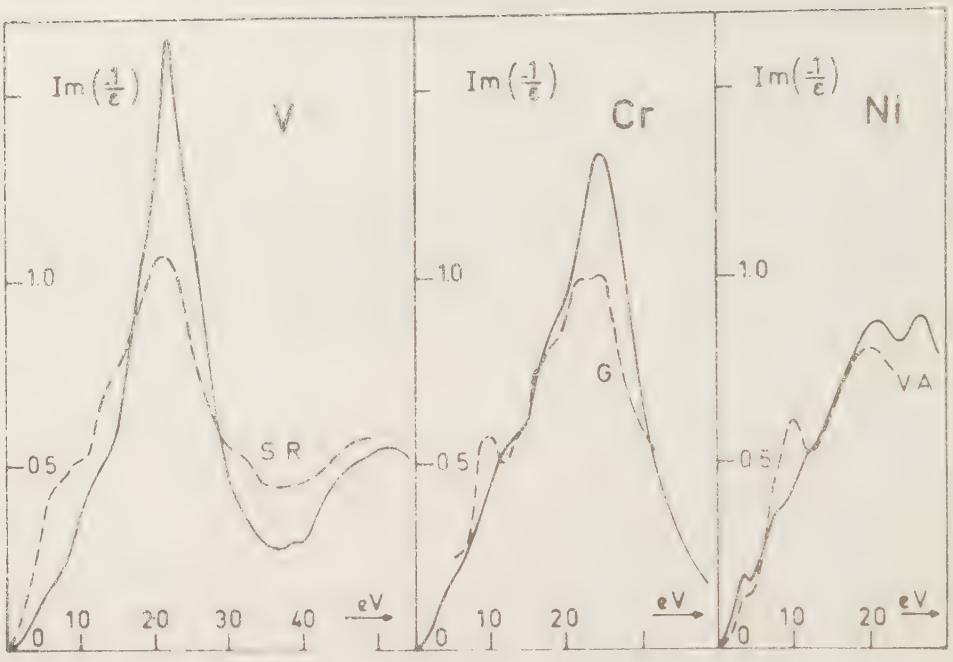


Figure 26

G : P.Girault et al. (79)

SR : A.Seignac, S.Robin (80)

VA : R.C.Vehse, E.T.Arakawa (81)

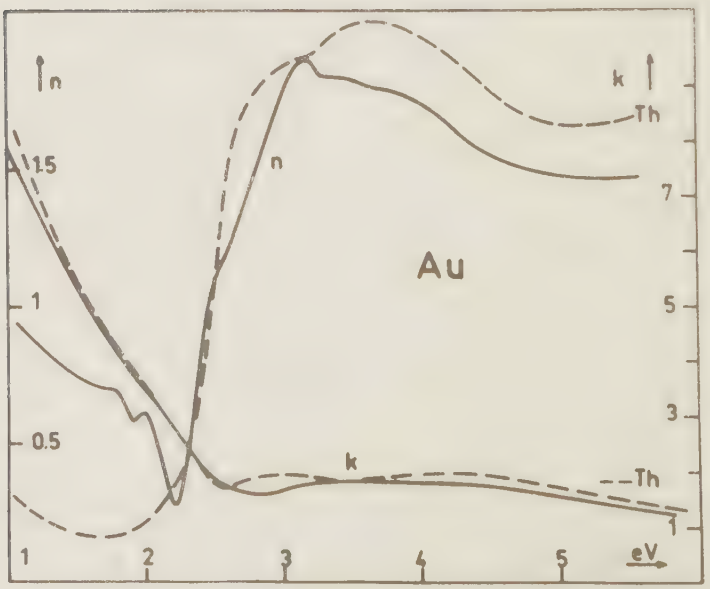


Figure 27

CHAPITRE V

ANALYSE ET DISCUSSION DES RESULTATS

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons répartir les métaux en plusieurs groupes pour en discuter les propriétés optiques. Par contre, dans la deuxième partie nous examinerons, pour tous les métaux étudiés, le rôle des effets collectifs dans le comportement de la fonction perte d'énergie en la comparant avec les propriétés optiques analysées dans la première partie.

Rappelons que les fonctions ε, $\tilde{n}$, μ, $\frac{df}{d\hbar\omega}$ décrivent les transitions "individuelles" excitées directement par l'absorption de photons, tandis que la fonction perte d'énergie $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon)$ englobe aussi l'excitation d'oscillations collectives.

V. A. LES CONSTANTES OPTIQUES

V. A. 1. Les métaux de la première série de transition (Ti-Ni)

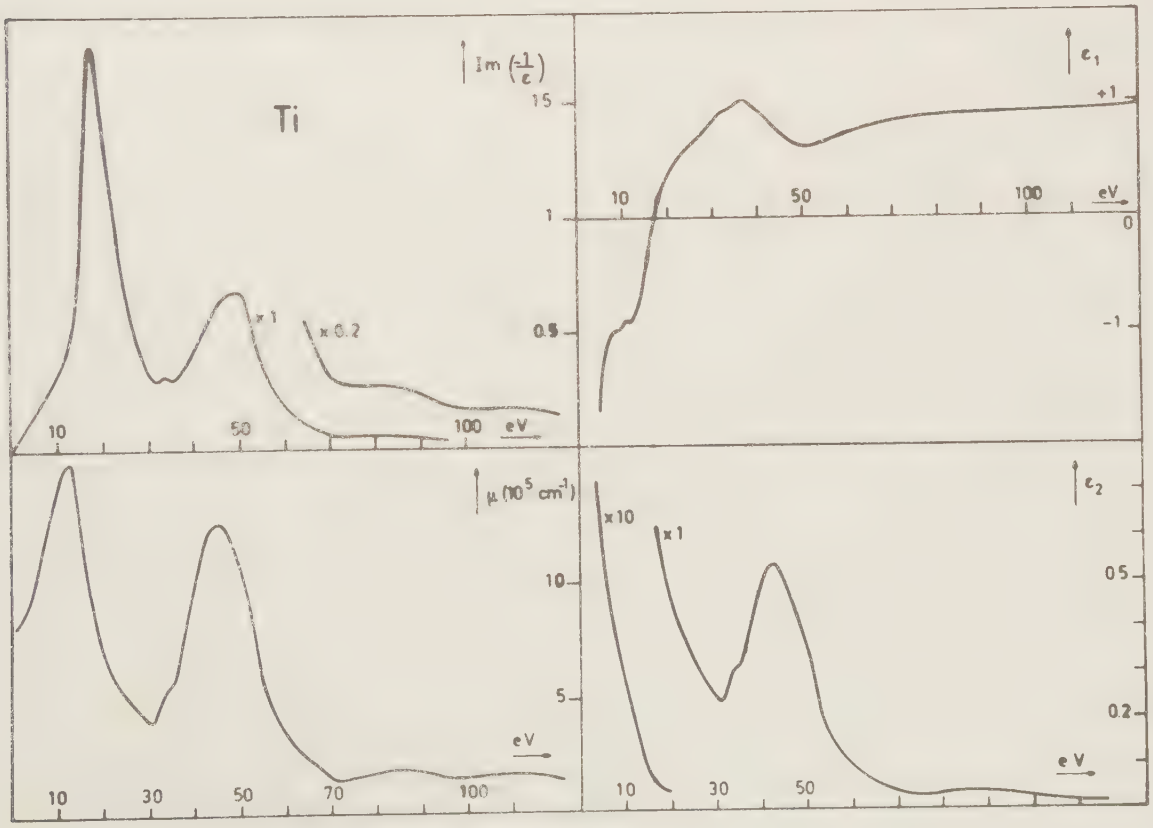


Figure 28 a

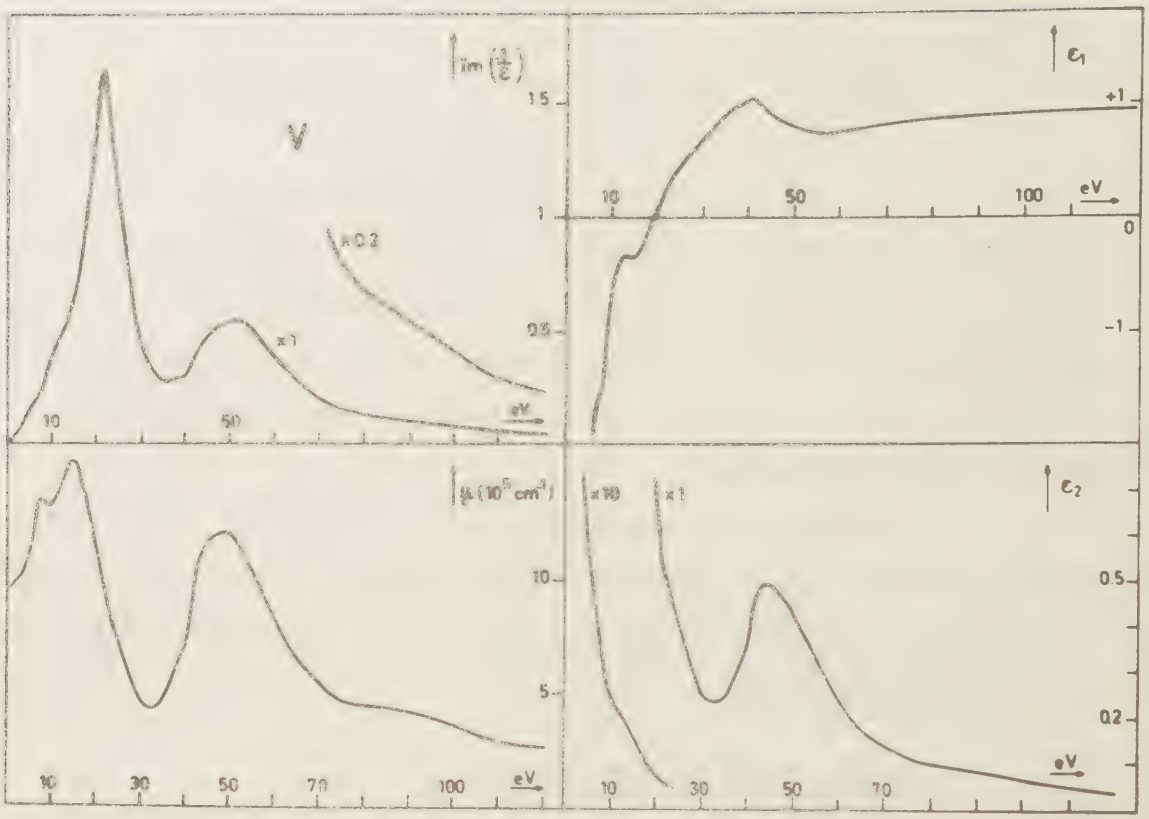


Figure 28 b

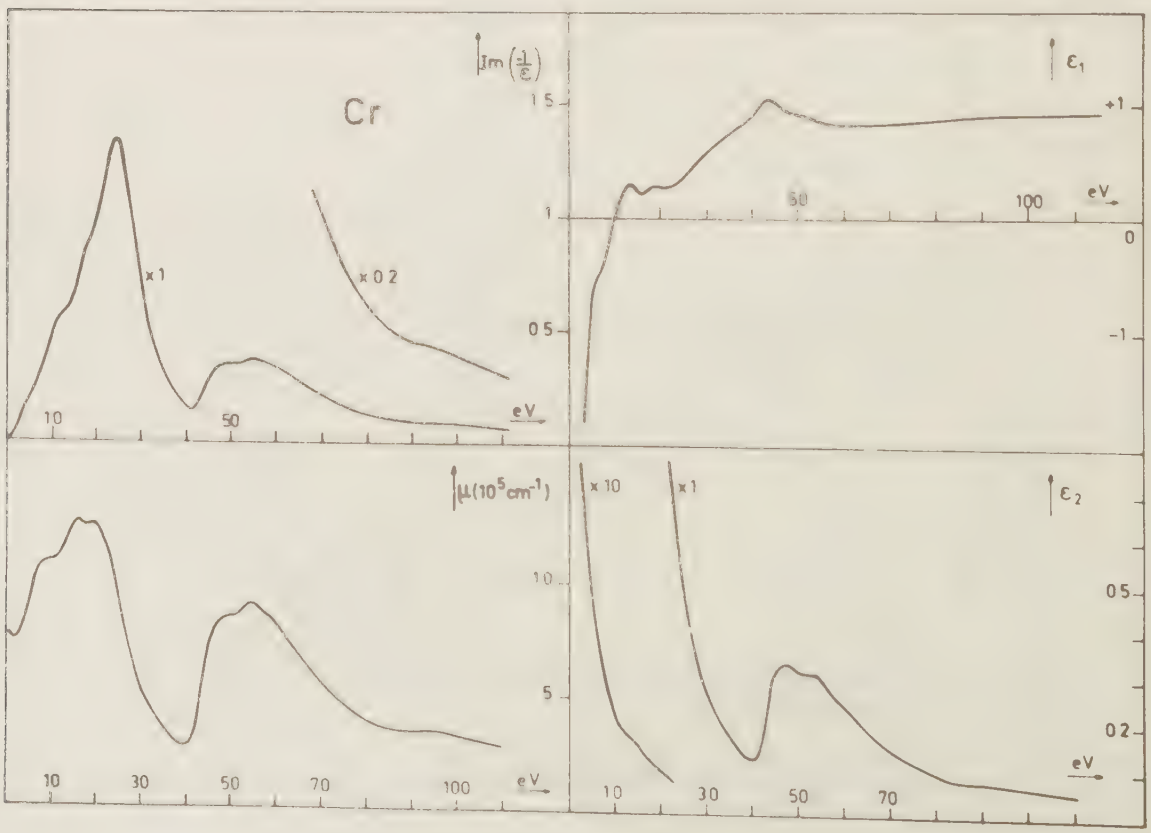


Figure 28 c

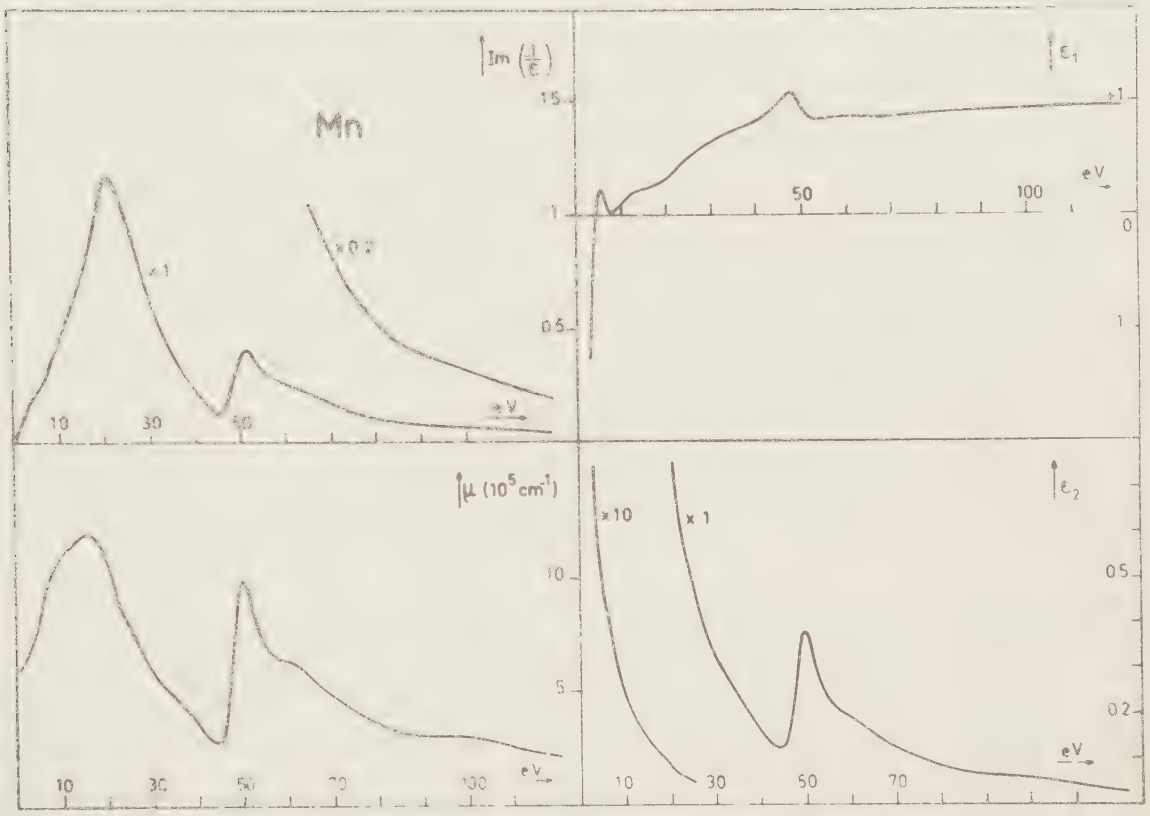


Figure 28 d

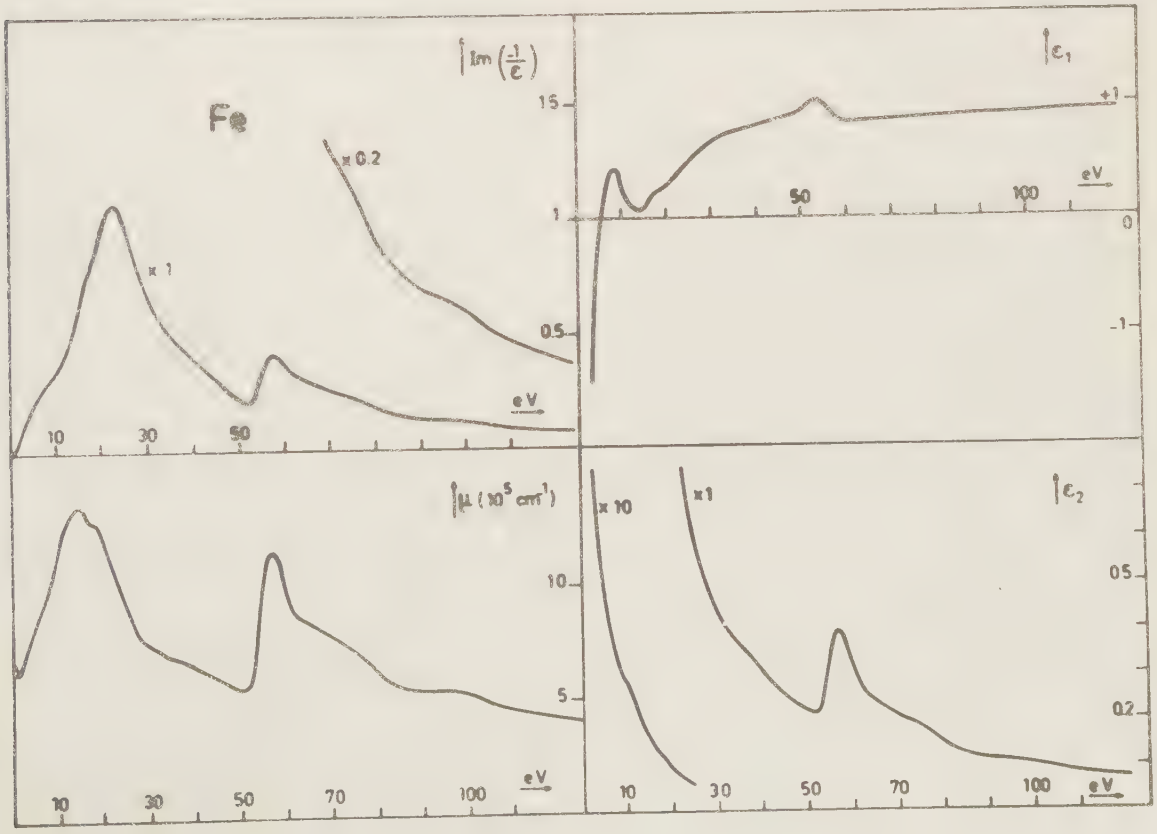


Figure 28 c

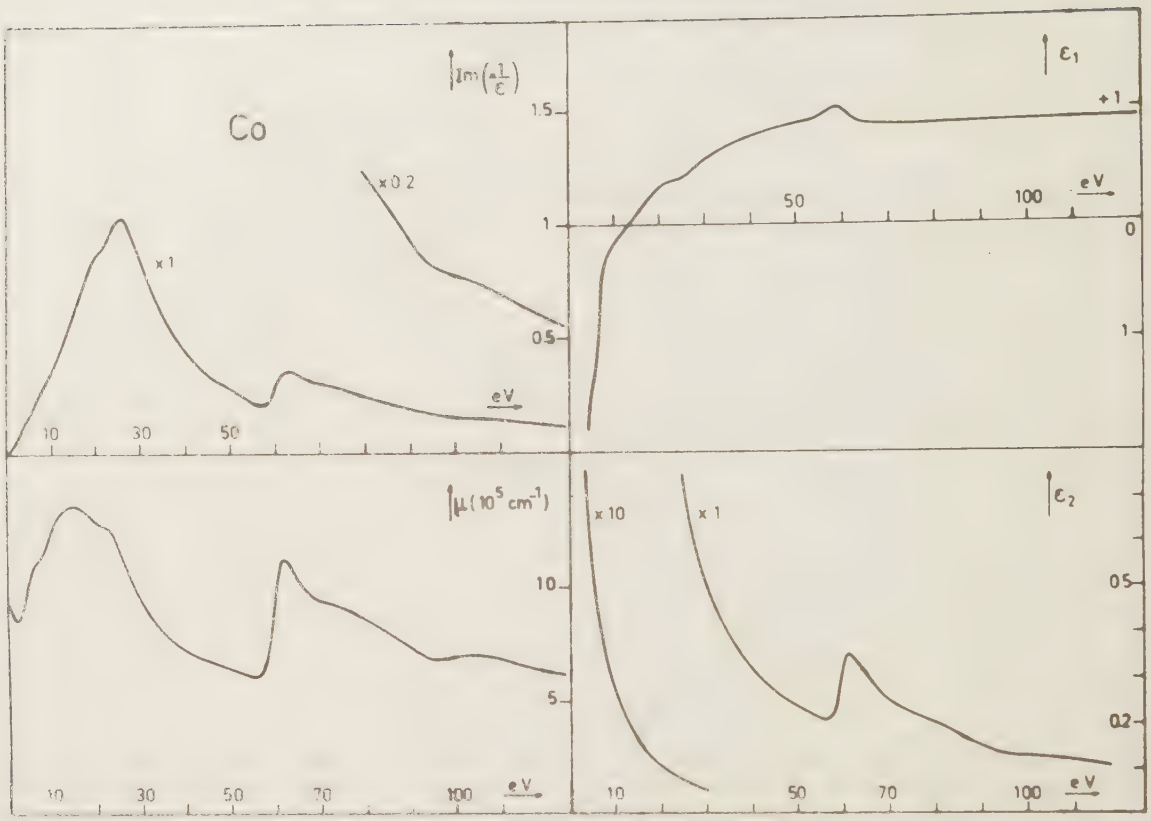


Figure 28 f

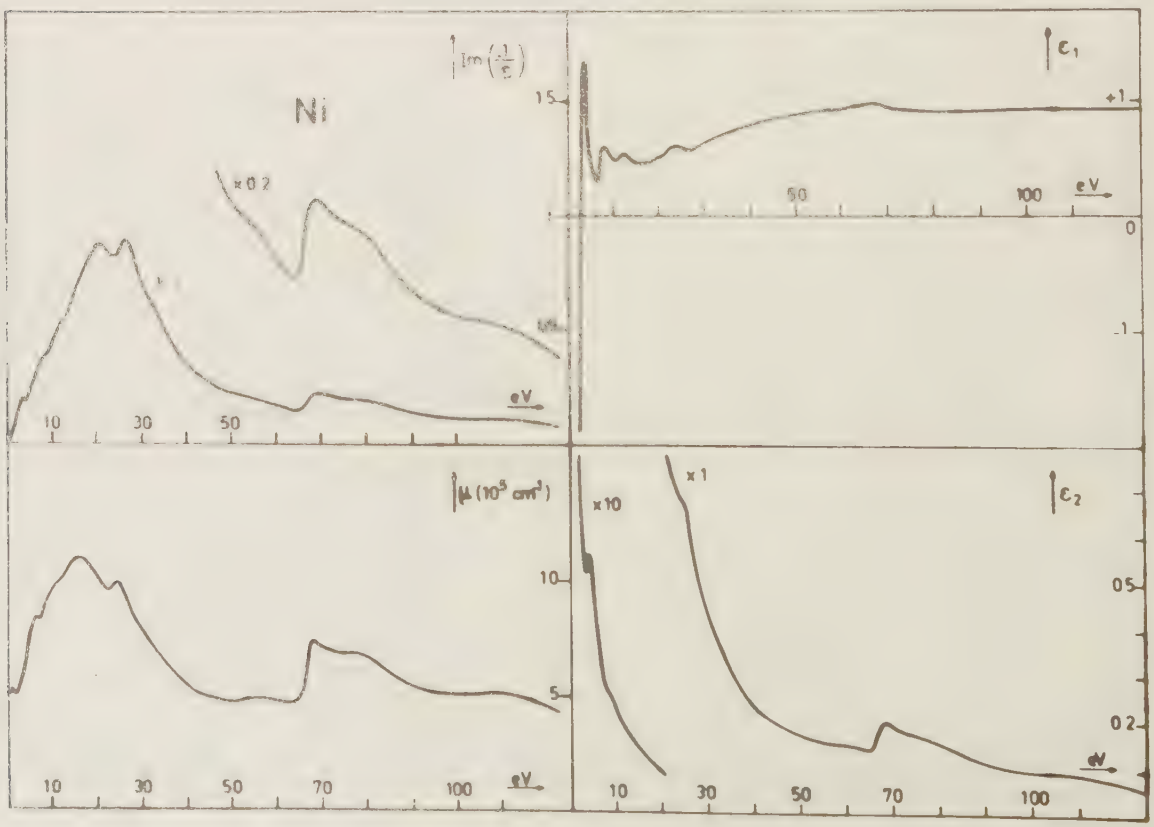


Figure 28 g

Les figures 28 représentent, pour chaque élément de la série, la fonction perte d'énergie, le coefficient d'absorption optique et les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique.

A la fin du chapitre précédent, nous avions déjà souligné le bon accord avec les mesures d'absorption du rayonnement synchrotron, tandis que les résultats obtenus à plus faible énergie par des mesures du pouvoir réflecteur diffèrent quelque peu des nôtres, surtout pour le vanadium (figure 26). Des mesures récentes du pouvoir réflecteur (83, 84) effectuées pour les premiers éléments de la série (Ti, V, Cr) illustrent bien la difficulté de ces méthodes lorsque le métal s'oxyde facilement en surface.

Les courbes d'absorption présentent deux bandes nettement séparées et plus ou moins structurées : vers les grandes énergies, nous observons la contribution des électrons 3p, tandis que les structures situées à plus faible énergie correspondent à des transitions excitées depuis la bande d. Cependant ces deux bandes se chevauchent partiellement, surtout pour les éléments en fin de série. Ainsi, les courbes $n_{eff}^{\varepsilon_2}$ ne présentent pas de paliers nets qui correspondraient à "l'épuisement" successif des forces d'oscillateurs des diverses sous-couches, mais seulement des variations de pente assez marquées (figure 29) ; par ailleurs, il semble que la contribution des différentes sous-couches (ou bandes) s'étende assez loin au-delà de leurs seuils respectifs. C'est ainsi par exemple que dans le fer $n_{eff}^{\varepsilon_2}$ est encore, à 130 eV, inférieur de cinq unités au nombre total d'électrons dans l'ensemble des couches n = 3 et 4.

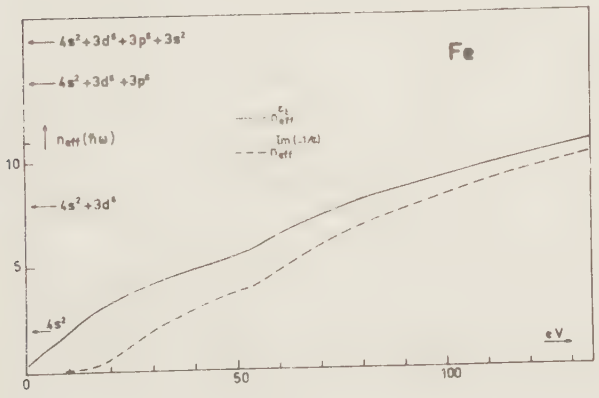
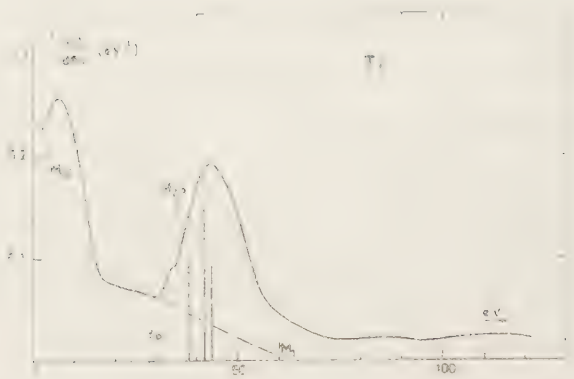
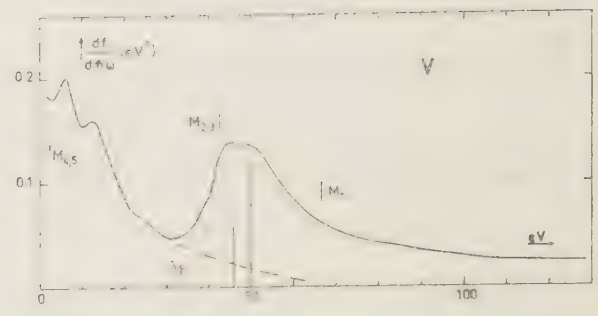


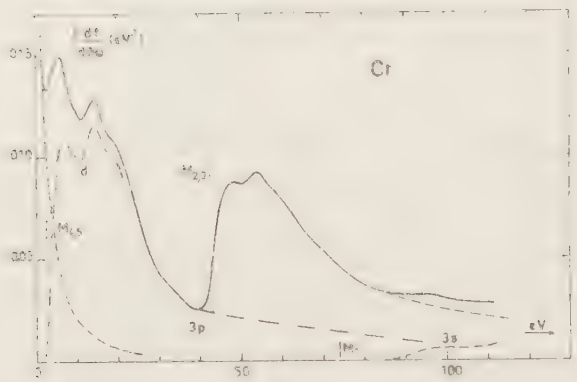
Figure 29



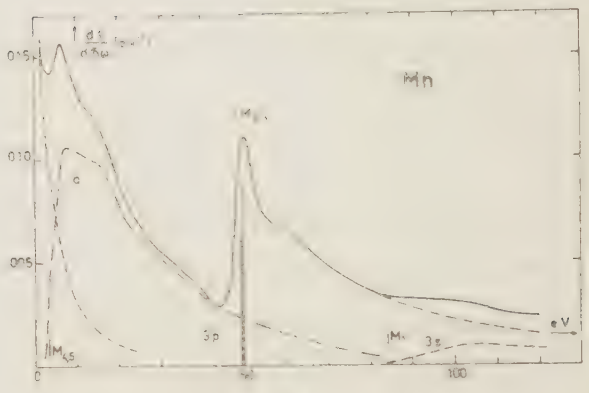
a/



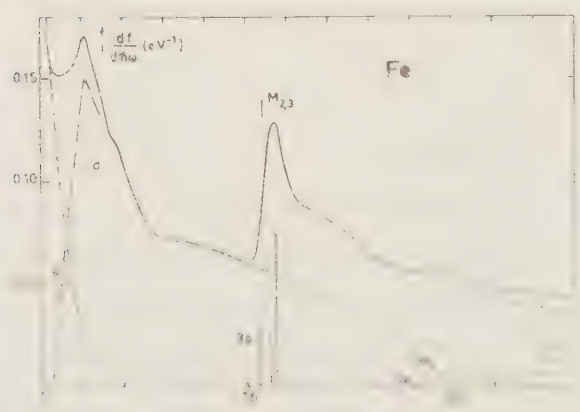
b/



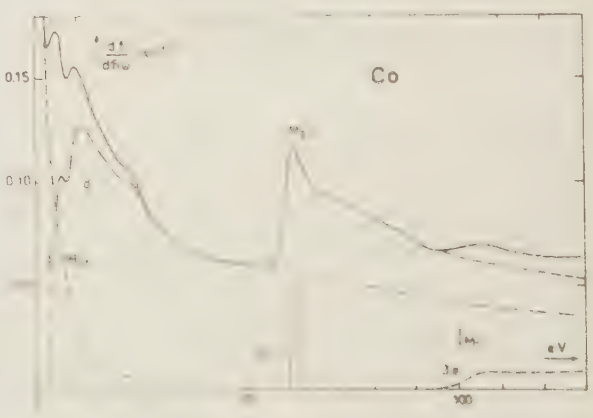
c/



d/



e/



f/

g/

Figure 30

Après avoir tracé les distributions ("spectres") de force d'oscillateur $\frac{df}{d\hbar\omega} \propto \hbar\omega\, \varepsilon_2$, nous avons tenté de séparer par extrapolation graphique vers les grandes énergies les structures qui y apparaissent comme contributions des diverses sous-couches. Nous avons en effet indiqué que ε_2 est additif par rapport à ces diverses contributions tandis que μ ne l'est pas, sauf à grande énergie où $\varepsilon_1 = 1$. Nous avons donc essayé de mettre en évidence les contributions suivantes :

- transitions intrabande (fonction monotone décroissante de $\hbar\omega$);
- transitions interbandes à partir de la bande d ;
- transitions à partir de la sous-couche 3p ;
- transitions à partir de la sous-couche 3s ;

Dans cette séparation assez empirique, nous supposons que les forces d'oscillateur relatives à chaque sous-couche diminuent de façon monotone dès qu'une sous-couche plus profonde apporte sa contribution.

Distribution des forces d'oscillateur relatives à la bande d.

Pour le titane et le vanadium, il n'est pas possible de dégager dans nos courbes expérimentales la contribution des transitions intrabande . Néanmoins, des transitions interbandes très marquées apparaissent vers 6 eV dans le titane et vers 6 et 12,5 eV dans le vanadium (figure 30, a et b). Pour les autres éléments, nous avons pu déterminer de façon purement qualitative la contribution des transitions intrabande et en déduire, par soustraction, celle des transitions interbandes (bande d). Pour ces métaux, nous observons une montée très rapide de ces transitions, au voisinage du seuil $M_{4,5}$ donné par Bearden et Burr (79), suivie de plusieurs structures (maximums et variations de pente) assez faibles en valeurs relatives. Ensuite les forces d'oscillateur diminuent fortement (surtout en début de série) jusqu'au seuil d'absorption $M_{2,3}$ de la sous-couche 3p. Pour que la contribution de la bande d corresponde approximativement au nombre d'électrons 3d, il faut que son spectre se prolonge assez loin vers les grandes énergies, surtout en fin de série (Co, Ni).

Distribution des forces d'oscillateur relatives à la sous-couche 3 p.

Après soustraction de cette partie extrapolée du spectre de la bande d, nous obtenons le spectre 3p dont la forme évolue sensiblement avec le remplissage progressif de la bande d. Dans le titane, nous observons une raie pratiquement symétrique (largeur de 15 eV environ), dont le sommet est à 8 eV du seuil $M_{2,3}$ donné par Bearden et Burr.

Dans le vanadium, la raie est déjà moins symétrique, mais plus large (environ 25 eV) et nous remarquons l'indication de deux structures situées à 3 et à 8 eV du seuil $M_{2,3}$ (78).

Dans le chrome, le sommet est nettement dédoublé et la montée des forces d'oscillateur devient plus abrupte. Les deux maximums sont à environ 6 et 11 eV du seuil (78).

Les spectres 3p du manganèse, du fer et du cobalt sont complètement dissymétriques : un maximum très marqué, situé à moins de 2 eV du seuil, est précédé d'une montée très raide qui correspond, aux erreurs expérimentales près, aux valeurs de Bearden et Burr. La contribution du spectre 3p semble s'étendre assez loin vers les grandes énergies.

Dans le nickel, la distribution des forces d'oscillateurs présente aussi une structure de seuil à proximité de $M_{2,3}$, mais reste pratiquement constante au-delà d'un premier maximum de faible amplitude.

Un certain nombre de structures peu marquées pourraient être dues aux électrons 3s (seuils d'absorption M_1) dans le chrome, le manganèse, le fer et le cobalt. La position de la structure observée vers 110 eV dans le nickel ne semble pourtant pas en bon accord avec la valeur de Bearden et Burr.

Remarque : contrairement aux autres résultats concernant les métaux de transition, les courbes de la figure 30 ont été obtenues en utilisant la formule de Kröger (jusqu'à 20 eV) et en calculant aussi la contribution $I_3(\Delta E)$. Pour le nickel, nous avons aussi tenu compte du test sur I_o et nous avons donc réduit la valeur de l'épaisseur dans notre calcul itératif (350 Å contre 450 Å).

Discussion

On constate une certaine analogie entre les contributions du spectre de la bande d et celui de la sous-couche 3p. Pour le titane et la vanadium, où nous n'avons pas pu isoler le spectre de la bande d, nous observons néanmoins le même nombre de structures à faible énergie que dans le spectre 3p. Pour le chrome, le fer et aussi le manganèse, l'allure générale des deux courbes est très semblable . Pour le cobalt et le nickel, le spectre d est nettement plus riche en structures, mais l'aspect général reste le même. Il serait intéressant de pouvoir expliquer cette analogie par des considérations théoriques précises.

Comme le spectre 3p est actuellement très étudié par les théoriciens, il est important de souligner son évolution au fur et à mesure que la bande d se remplit. Alors que les forces d'oscillateurs des électrons 3p du titane et du vanadium semblent concentrées à l'intérieur d'une raie assez symétrique, le spectre 3p est clairement dissymétrique à partir du manganèse. Le chrome est en quelque sorte un cas intermédiaire : le seuil d'absorption est suivi de deux bosses qui pourraient provenir, comme les structures du spectre $L_{2,3}$ de l'aluminium (85), d'une modulation due aux effets du milieu environnant sur l'électron éjecté. Pour les spectres d et 3p, il semble que l'étalement des forces d'oscillateurs vers les grandes énergies aille de pair avec le remplissage progressif de la bande d.

Aucune interprétation n'explique encore actuellement de façon complète les différentes formes des spectres 3p.Grenier (34) a montré qu'il n'était pas possible de rendre compte des sections efficaces de photoionisation en utilisant les modèles atomiques A et B décrits dans le chapitre I. Mc Guire (86) a calculé de façon semi-empirique des sections efficaces de photoionisation en accord semi-quantitatif avec l'expérience : si les valeurs absolues sont en assez bon accord, les courbes théoriques et expérimentales ne présentent pas du tout la même forme dans la région du seuil $M_{2,3}$.

Plus récemment, Friedel (87) a montré que la diffusion de Coulomb des états d par le trou créé dans la sous-couche 3p est faible pour

tous les éléments dont la bande d n'est pas presque vide (et notamment pour tous les éléments concernés par notre étude) et suggère de relier les différences de comportement observées dans les spectre 3p à la structure de la bande d, aux effets à N corps dans la bande d ou à des effets d'intéractions d'échange p-d.

Les tentatives (88, 89) d'expliquer les spectres 3p des derniers éléments de la série (Co, Ni) par les effets d'autoionisation étudiés en théorie atomique par Fano (90) ne sont pas entièrement convaincantes pour deux raisons : d'abord, parce que les courbes expérimentales utilisées ne sont pas directement proportionnelles aux forces d'oscillateurs (spectres de pertes d'énergie par transmission corrigée du "fond continu" dans (89) et spectres par réflexion, également corrigés de façon empirique dans (88) ; ensuite parce qu'il semble possible d'expliquer presque n'importe quelle forme de spectre en ajustant les deux paramètres de Fano (les deux spectres du nickel obtenus par réflexion (88) pour deux valeurs de l'énergie primaire sont en effets très différents ; or, il semble que le même couple de paramètres puisse décrire convenablement les deux cas). Par ailleurs, il serait intéressant de préciser la signification exacte du phénomène d'autoionisation dans un solide.

Enfin, Mc Guire (86) souligne les difficultés inhérentes au choix des seuils dans ce domaine d'énergie et aux effets de l'environnement solide sur les sections efficaces relatives aux électrons 3d.

Combet-Farnoux (91) a calculé dans un schéma de couplage intermédiaire, les positions et les intensités relatives des raies correspondant aux transitions discrètes $3p^6 3d^N \longrightarrow 3p^5 3d^{N+1}$ (N = 2 à 7 du titane au nickel). Sur la figure 30, les traits verticaux représentent pour le titane, le vanadium, le manganèse, le fer et le cobalt, les forces d'oscillateurs relatives des principales transitions atomiques discrètes ; nous avons ajusté chaque fois l'intensité, mais pas la position, avec notre courbe. Pour le titane et le vanadium, les calculs prévoient des raies assez éloignées du seuil d'ionisation $M_{2,3}$ qui pourraient donner lieu à un phénomène d'autoionisation dans le "canal" $3p^5 3d^N \varepsilon d$. Les raies calculées sont assez près

du seuil dans le manganèse, le fer et le cobalt, ce qui pourrait expliquer que le maximum observé des forces d'oscillateurs apparaisse juste au-dessus du seuil dans les courbes expérimentales.

	ES	V	Im(-1/ε)	ε_2	μ	Sonntag
Ti :	47.5	47.5	50	43	45	45.9
V :	45.8	50	52	44.5	49	47.7
Cr :	48	49	49	47.5	(49)	49.4
	--	54	55	(52.5)	54	54
Mn :	51	51	51	50	50.5	50.8
Fe :	57.3	57.3	57.3	55.6	57.3	57.1
Co :	62.5	62.5	62.5	61.2	62.5	62.3
Ni :	68.3	68.3	68.3	68	68.3	68.5

La position de la raie lointaine (en eV) dans le spectre expérimental (ES), dans le spectre de volume (V), dans Im(-1/ε), dans ε_2 et dans μ , comparée avec les résultats de Sonntag et ses coll. (77).

TABLEAU 7

Comme nous l'avons déjà noté, il faut être très prudent dans le choix des courbes à comparer aux résultats théoriques ; en effet, non seulement la forme, mais aussi la position des structures peut sensiblement varier suivant la fonction que l'on considère, surtout au début de la série, où les variations de ε_1 sont relativement importantes et où les structures ne sont pas très marquées. Le tableau 7 illustre cet effet en montrant que seuls les résultats des mesures de photoabsorption (77) doivent être comparées avec nos courbes calculées de μ .

V. 4. 2 Les métaux nobles, le palladium et le platine.

La figure 31 montre que nos résultats sont en assez bon accord avec les courbes $Im(-1/\varepsilon)$ de Daniels (17), du moins en-dessous de 40 eV ; au-delà, nos courbes sont plus riches en structures et nous constatons un écart de presque 5 eV en ce qui concerne la position de la première raie lointaine du platine. A très faible énergie, nos structures semblent aussi plus marquées que celles de Daniels. Par ailleurs, il faut noter que la structure située vers 2 eV dans le platine n'a été observée que sur un très petit nombre de spectres de pertes d'énergie et son existence reste à confirmer.

Sur les figures 32 et 34 nous comparons nos résultats avec la constante diélectrique (ε_1, ε_2) et le coefficient de photoabsorption (μ) déterminés par des mesures optiques (91 -98), sans pouvoir citer tous les travaux qui concernent ces métaux. Ces figures montrent que l'accord général est excellent sur une gamme d'énergie assez étendue (de 2 à 190 eV dans l'or).

Pour les métaux nobles, l'accord est meilleur dans l'argent et l'or que dans le cuivre. En-dessous de 10 eV, une certaine différence apparaît entre les valeurs de ε_1 (figure 32), sans doute due en partie à la détermination très indirecte de ε_1 dans les deux types d'expériences. En outre, certaines petites structures fines (par exemple, le dédoublement du premier pic de ε_2 dans l'or) ne peuvent pas encore être résolues avec le dispositif expérimental utilisé pour ce travail.

Les constantes optiques de ces cinq métaux ont été calculées en utilisant la formule de Ritchie dans notre méthode itérative. Pour les métaux nobles, nous avons effectué de nouveaux calculs avec la formule de Kröger ; bien que les valeurs de ε_1 soient alors modifiées à faible énergie dans le cuivre et dans l'or, l'allure générale est conservée, comme le montrent les courbes en pointillé sur les figures 32 a - c. L'effet sur les autres constantes optiques est encore moins marqué. Les résultats obtenus avec les deux formules sont presque identiques dans l'argent (445 Å) où l'importance relative du terme de surface est plus faible.

Vers les grandes énergies, l'accord est presque parfait avec les mesures directes d'absorption dans l'or et l'argent (75, 76, 99) ; cependant, nous n'observons pas de véritable raie vers 40 eV dans le cuivre et dans l'or (figure 34 a, b). Dans le cuivre et le platine, l'écart entre les valeurs absolues pourrait provenir, au moins en partie, d'une erreur dans la détermination de l'épaisseur des couches (voir la fin du chapitre IV).

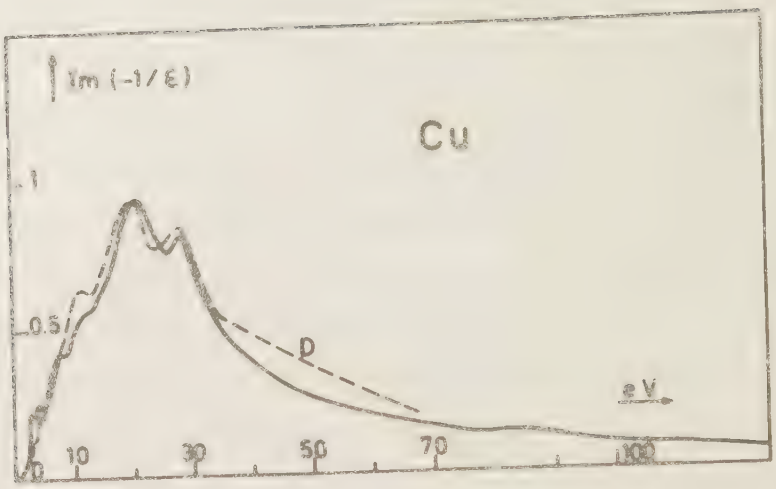
Dans l'or, où l'accord reste excellent jusqu'à 190 eV, nous observons même une faible indication de la remontée du coefficient de photo-absorption, due à l'ionisation des électrons 4f, mise en évidence pour la première fois par Jaeglé et al. (99).

Le palladium n'a pas été étudié, à notre connaissance, au-delà de 45 eV par des méthodes optiques.

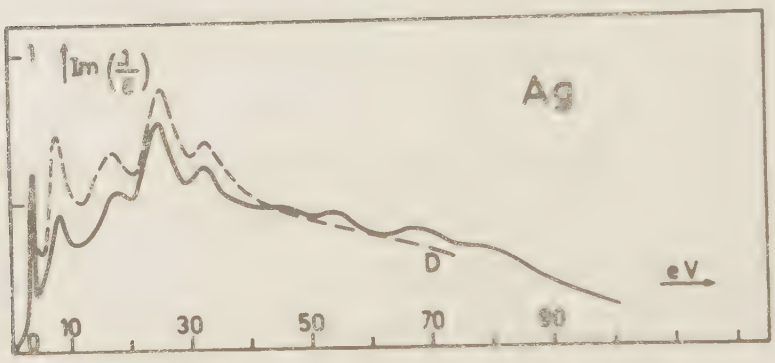
Les nouvelles mesures de Hagemann et al. (50) confirment en partie les anciens résultats de Haensel et al. (75, 76) dans les métaux nobles et procurent en même temps de nouveaux résultats entre 13 et 40 eV. Dans le cuivre, ces mesures sont en assez bon accord avec les nôtres en-dessous 40 eV ; entre 40 et 130 eV, nous n'observons que deux structures, une raie vers 83 eV et une variation de pente vers 120 eV, tandis que les nouvelles mesures d'absorption en font apparaître cinq.

Dans l'argent, l'accord général est assez bon sur tout le domaine que nous avons étudié, les valeurs de μ déterminées par Hagemann étant cependant plus élevées que les nôtres, surtout vers 20 eV. Dans l'or, l'accord est mauvais en-dessous de 40 eV. Entre 40 et 190 eV, les deux résultats sont en bon accord et les valeurs de μ convergent vers les grandes énergies. Vers 40 eV, les nouvelles courbes d'absorption de Hagemann ne présentent plus de véritable maximum, mais une simple variation de pente, comme notre courbe de μ.

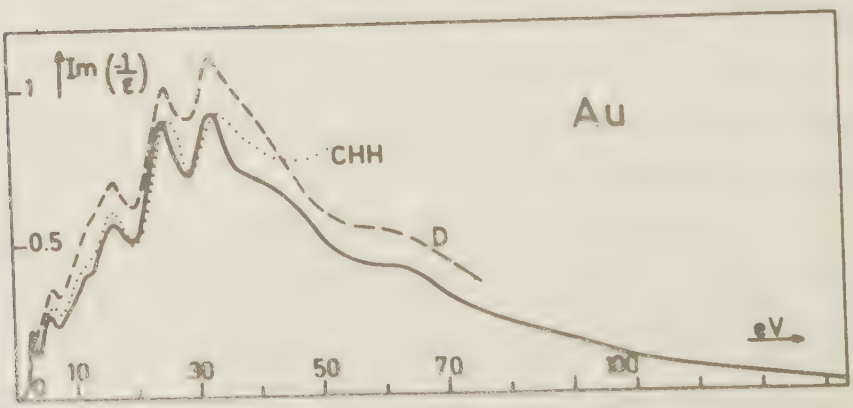
Malgré quelques différences à faible énergie, les courbes de μ et de $\frac{df}{d\hbar\omega}$ ont la même allure générale. Par ailleurs, toutes les structures de $\frac{df}{d\hbar\omega}$ se retrouvent dans les courbes de ε_2, bien que l'aspect général et la position des pics, s'il y en a, ne soient pas identiques dans les deux cas ; une faible variation de pente dans ε_2 peut donner lieu à un véritable maximum


Im (-1/ε)
Cu
1
0.5
D
eV
0
10
30
50
70
100

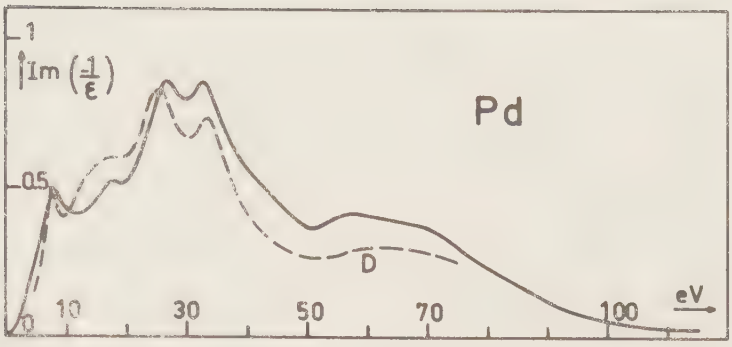
a/


1
Im (1/ε)
Ag
D
eV
0
10
30
50
70
90

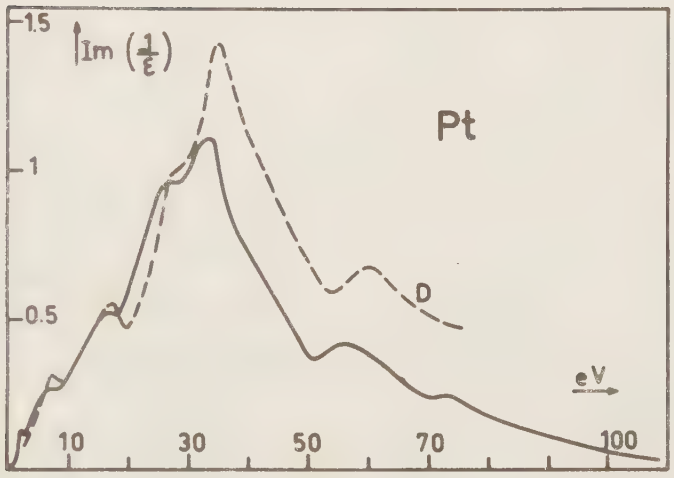
b/


1
Im (1/ε)
Au
CHH
0.5
D
eV
0
10
30
50
70
100

c/



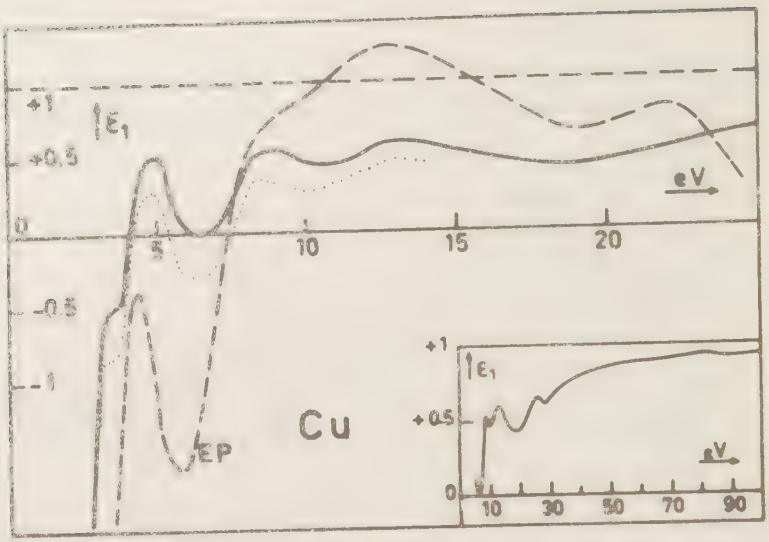
d/



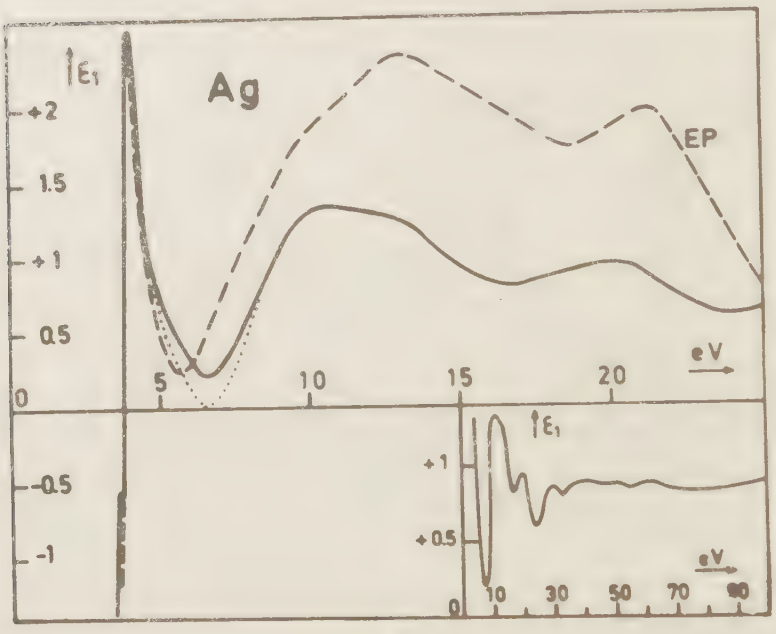
e/

Figure 31 $\left[\mathrm{Im}(-1/\varepsilon)\right]$

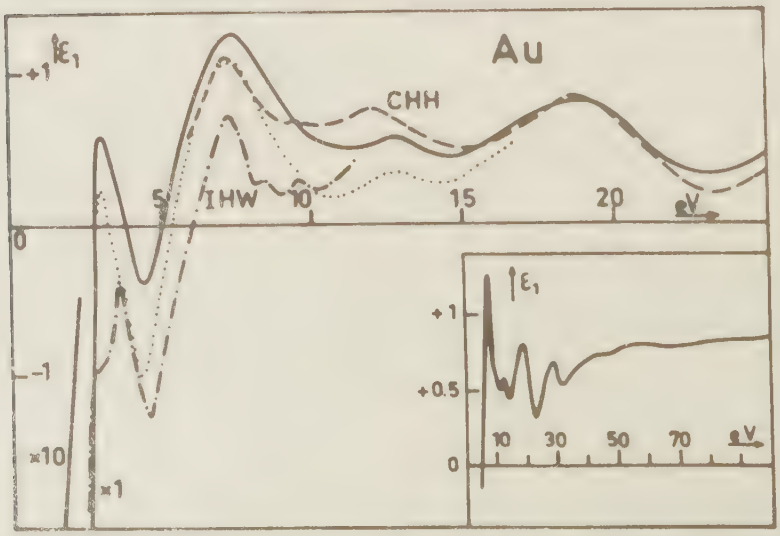
D : J.Daniels et al. (17,19)


+1
ε1
+0.5
0
5
10
15
20
eV
-0.5
-1
EP
Cu
+1
ε1
+0.5
0
10
30
50
70
90
eV

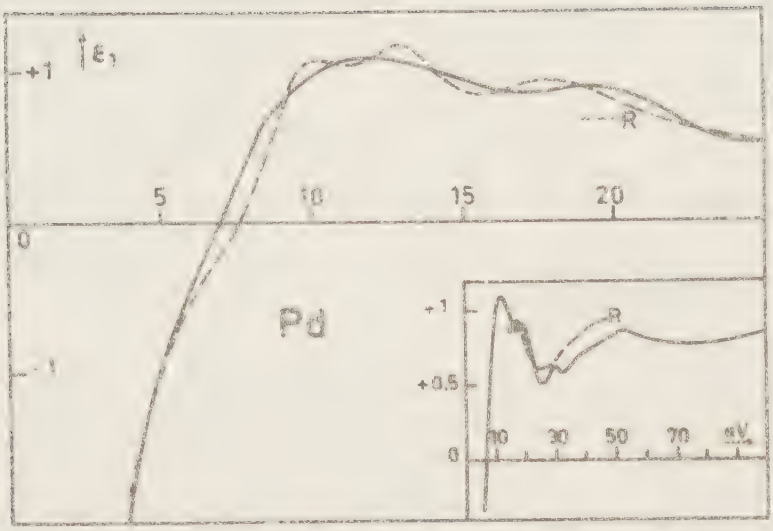
a/


ε1
Ag
+2
1.5
+1
0.5
0
EP
5
10
15
20
eV
-0.5
-1
+1
ε1
+0.5
0
10
30
50
70
90
eV

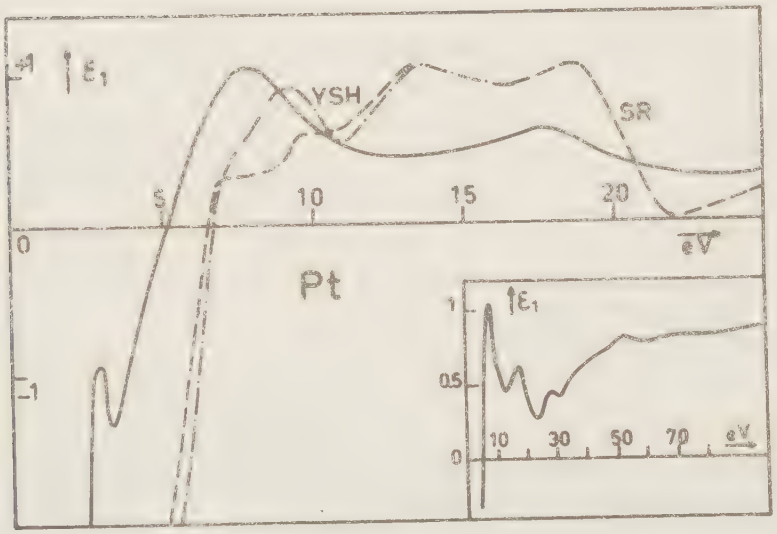
b/


+1
ε1
Au
CHH
5
IHW
10
15
20
eV
0
-1
×10
×1
+1
ε1
+0.5
0
10
30
50
70
eV

c/



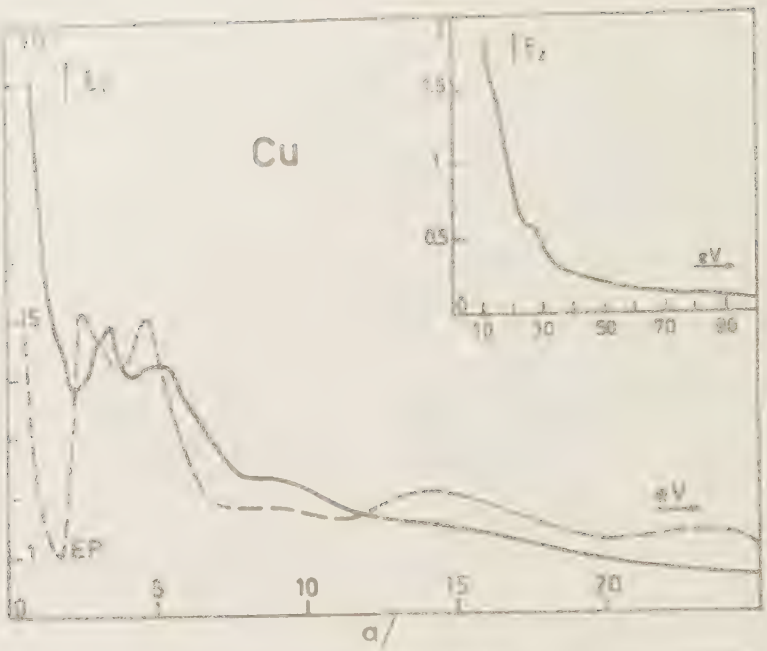
d/



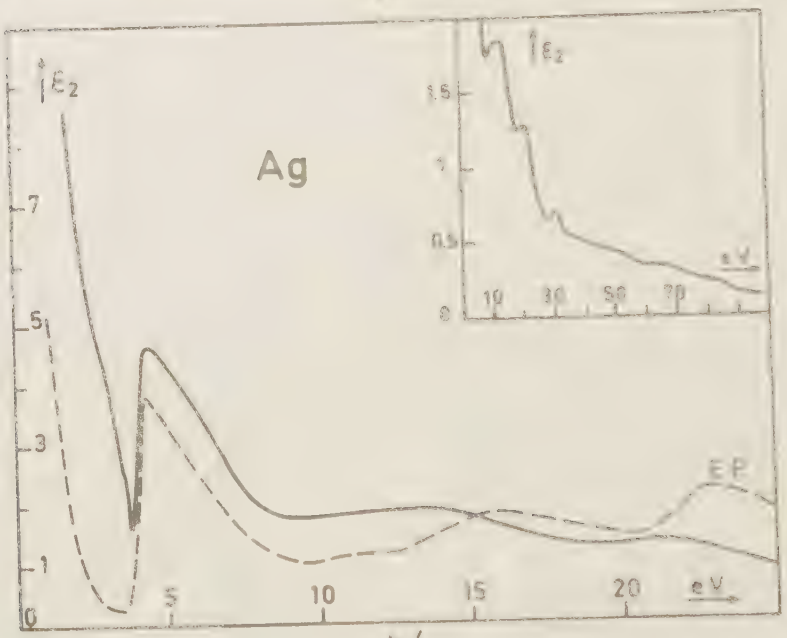
e/

Figure 32 $[\varepsilon_1]$

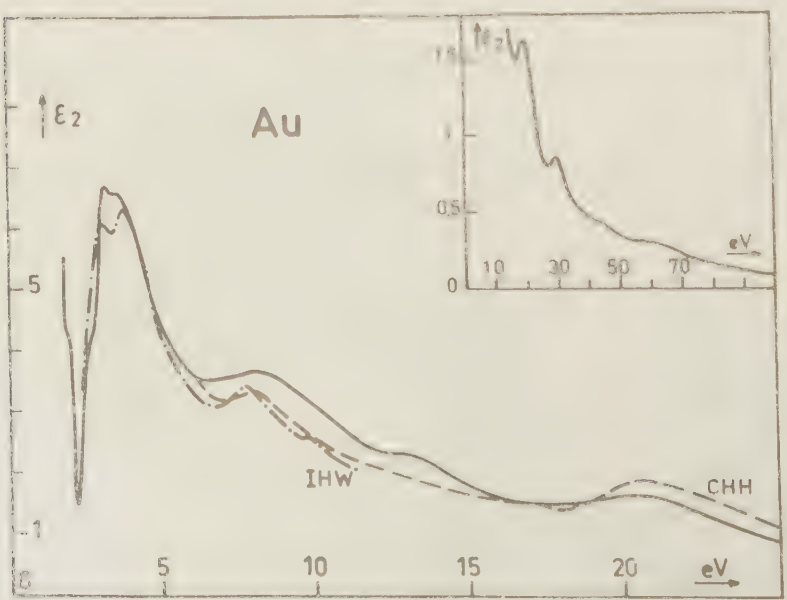
EP :	H.Ehrenreich, H.R.Philipp	(92)
CHH :	L.R.Canfield et al.	(93)
R :	S.Robin	(94)
SR :	A.Seignac, S.Robin	(96)
YSH :	A.Y-C.Yu et al.	(97)
IHW :	G.B.Irani et al.	(115)


Cu
ε2
eV
EP
0
5
10
15
20

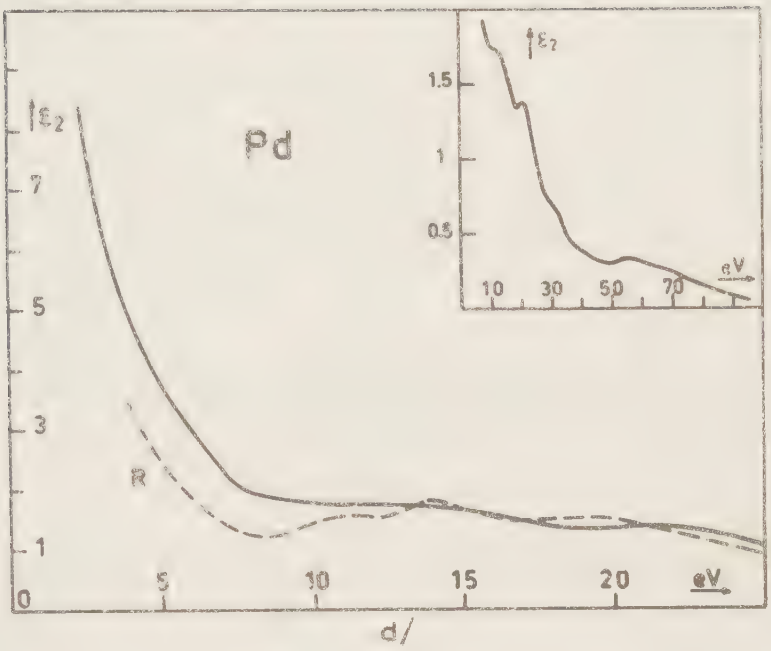
a/


Ag
ε2
eV
EP
0
5
10
15
20

b/


Au
ε2
eV
IHW
CHH
0
5
10
15
20

c/



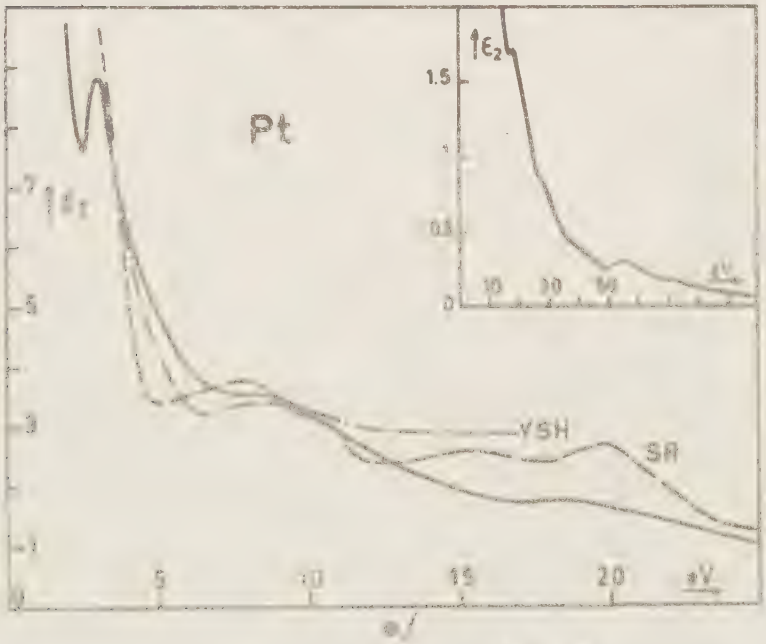
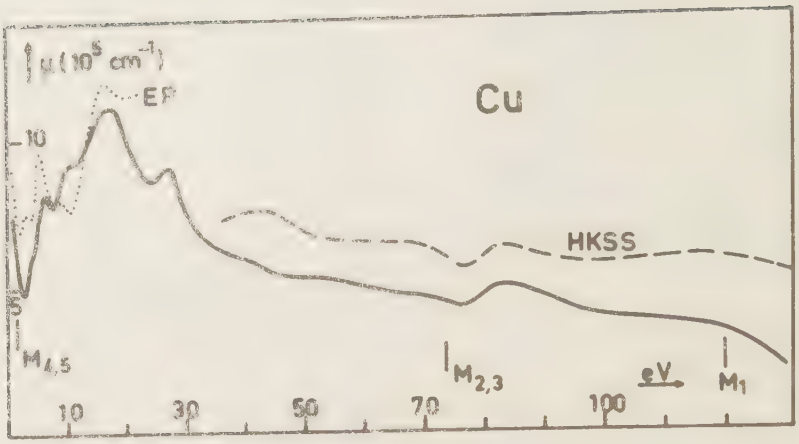
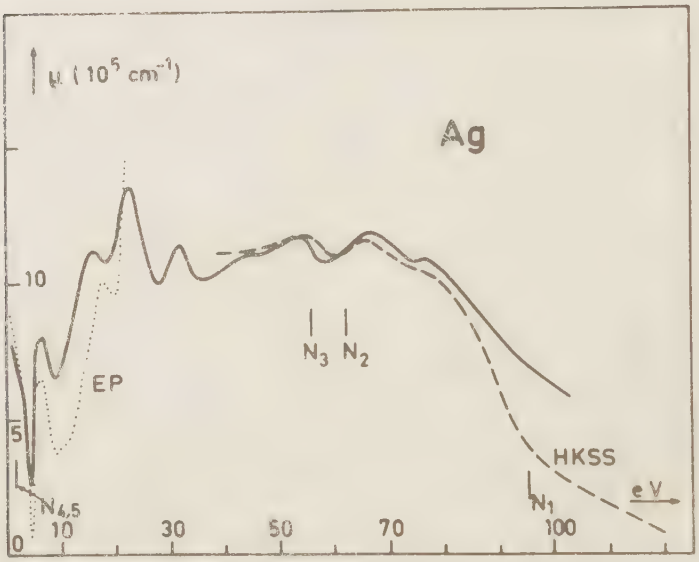


Figure 3.3 $[\varepsilon_2]$

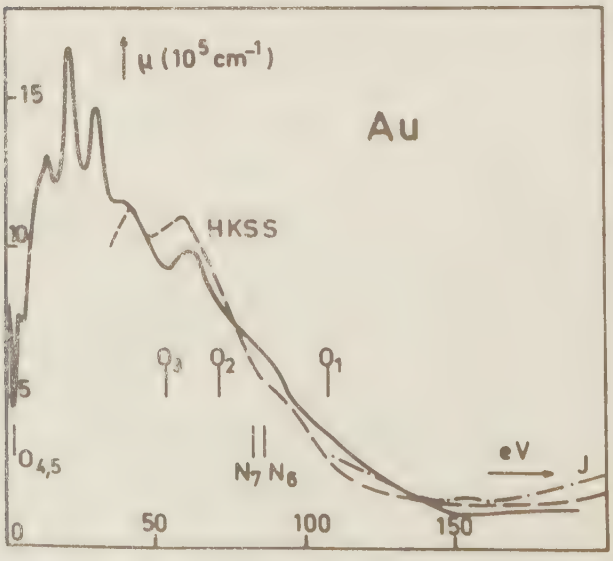
EP :	H.Ehrenreich, H.R.Philipp	(92)
CHH :	L.R.Canfield et al.	(93)
R :	S.Robin	(94)
SR :	A.Seignac, S.Robin	(96)
YSH :	A.Y-C.Yu et al.	(97)
IHW :	G.B.Irani et al.	(115)


μ (10⁵ cm⁻¹)
Cu
EP
HKSS
10
5
M4,5
M2,3
M1
eV
10
30
50
70
100

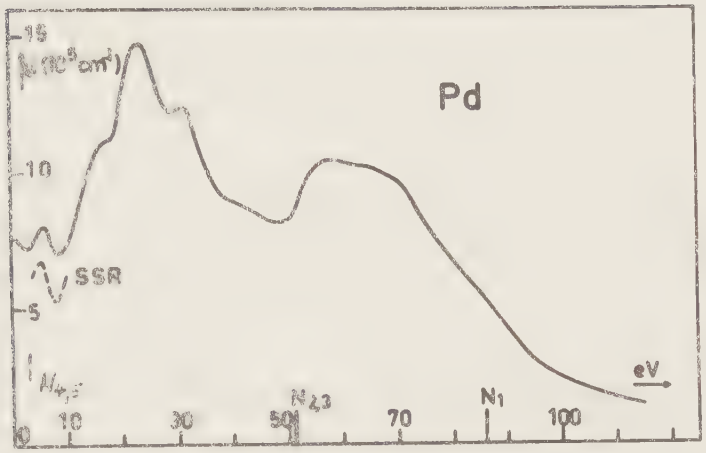
a/


μ (10⁵ cm⁻¹)
Ag
10
5
0
EP
N3 N2
HKSS
N1
N4,5
eV
10
30
50
70
100

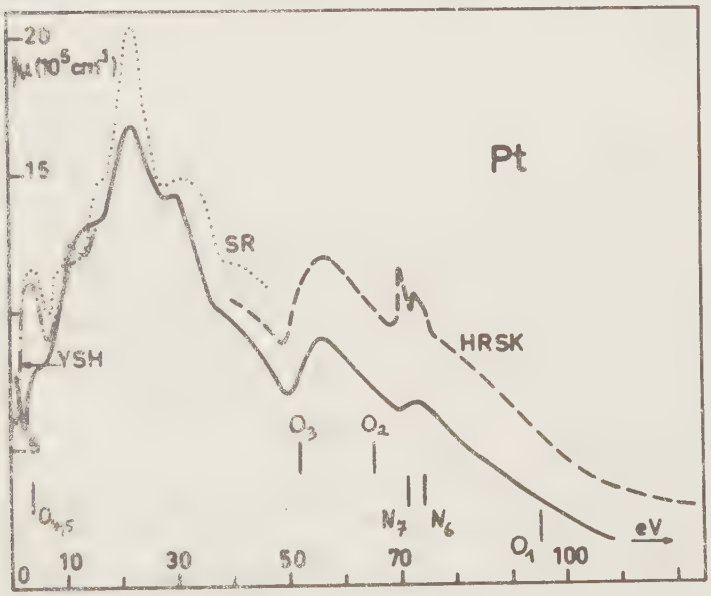
b/


μ (10⁵cm⁻¹)
Au
15
10
5
HKSS
O3
O2
O1
O4,5
N7 N6
eV
J
0
50
100
150

c/



d/



e/

Figure 34 [M]

HKSS :	R.Haensel et al.	(75,76)
EP :	H.Ehrenreich, H.R.Philipp	(92)
SSR :	A.Seignac et al.	(95)
SR :	A.Seignac, S.Robin	(96)
YSH :	A.Y-C.Yu et al.	(97)
HRSK :	R.Haensel et al.	(98)
J :	P.Jaeglé et al.	(99)

$\frac{df}{\hbar\omega}$ obtenu, à un facteur constant près, en multipliant ε_2 par l'abscisse $\hbar\omega = \Delta E$. Par conséquent, la distribution des forces d'oscillateurs de l'or (figure 35) nous servira de guide dans la discussion qui suit, compte-tenu de la grande analogie entre les trois métaux nobles.

a) Les métaux nobles

A très faible énergie, nous observons le comportement typique prévu par la théorie diélectrique des électrons libres : décroissance rapide de $\frac{df}{(\hbar\omega)}$ vers les énergies croissantes, ce qui conduit à un minimum très marqué précédant le seuil des transitions interbandes à partir de la bande d. Ces minimums situés respectivement à 1.5 ± 0.5, 3.8 ± 0.2 et 2.1 ± 0.2 eV dans le cuivre, l'argent et l'or, correspondent à peu près aux seuils $M_{4,5}$, $N_{4,5}$ et $O_{4,5}$(78) : 1.5 ± 0.5, 3.3 ± 0.3, et 2.5 ± 0.5 eV respectivement.

TABLEAU 8 : Les positions des maximums des densités de force d'oscillateur dans les métaux nobles, le palladium et le platine, ainsi que les minimums de la fonction perte d'énergie (eV).

Maximums de $df(\hbar\omega)/\hbar\omega$

cuivre	:	3.5	5.4	9.4	15.0	26.8
argent	:	5.4		14.6	21.6	31.5
or	:	4	9.0	12.9	21	30
palladium	:	4		16	22	30.6
platine	:	3.2		10	19	

Minimums de $Im(-1/\varepsilon)$

cuivre	:	3.5	5	8.8	13.5	26
argent	:	4.2		11.5	20.5	29.5
or	:	3.4	7.8	12.9	20	29
palladium	:			12	19	30.6
platine	:	3			18	

Après une montée très rapide, les forces d'oscillateurs restent relativement très élevées jusqu'à grande énergie (environ 100 eV dans l'argent et l'or). On observe 4 à 5 pics situés entre le seuil et 30 eV environ (tableau 8). Comme le seuil d'ionisation des sous-couches np (n = 3, 4, 5 pour le cuivre, l'argent et l'or) est supérieur à 50 eV, ces structures sont certainement dues à des transitions entre la bande d et les états vacants situés bien au-delà du niveau de Fermi.

Bien que l'énergie de liaison des électrons 4f de l'or soit inférieure à 100 eV, leur contribution aux forces d'oscillateurs reste négligeable jusque vers 200 eV (35, 99, 101) ; les seuils d'absorption des couches plus profondes dépassant largement la limite supérieure du domaine énergétique exploré dans ce travail, nos résultats ne concernent que l'excitation des couches n et n + 1.

Dans ses premiers calculs, Combet Farnoux (35) utilisait le modèle A (voir chapitre I) pour déterminer les sections efficaces de photoionisation de la sous-couche 5d de l'or et de la sous-couche 4d de l'argent Ces calculs prévoyaient un maximum de résonance relatif à la transition $nd \rightarrow \varepsilon f$, situé à une vingtaine d'eV au-delà du seuil d'ionisation correspondant.

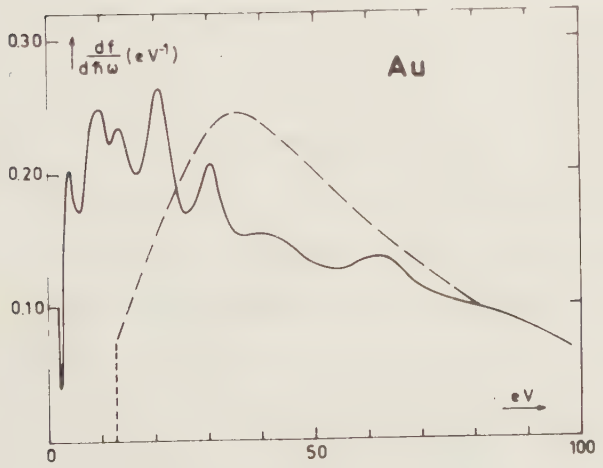


Figure 35

A l'aide de nouveaux calculs (38) tenant compte des effets de corrélation dans l'état final (modèle B), Combet Farnoux a obtenu un meilleur accord quantitatif avec l'expérience, notamment dans l'or et le bismuth. Sur la figure 35, nous avons reporté sa courbe théorique relative à la section efficace de photoionisation $5d \rightarrow \varepsilon f$ dans l'or (convertie en distribution de force d'oscillateur) comparée avec la densité de force d'oscillateur déduite de nos résultats.

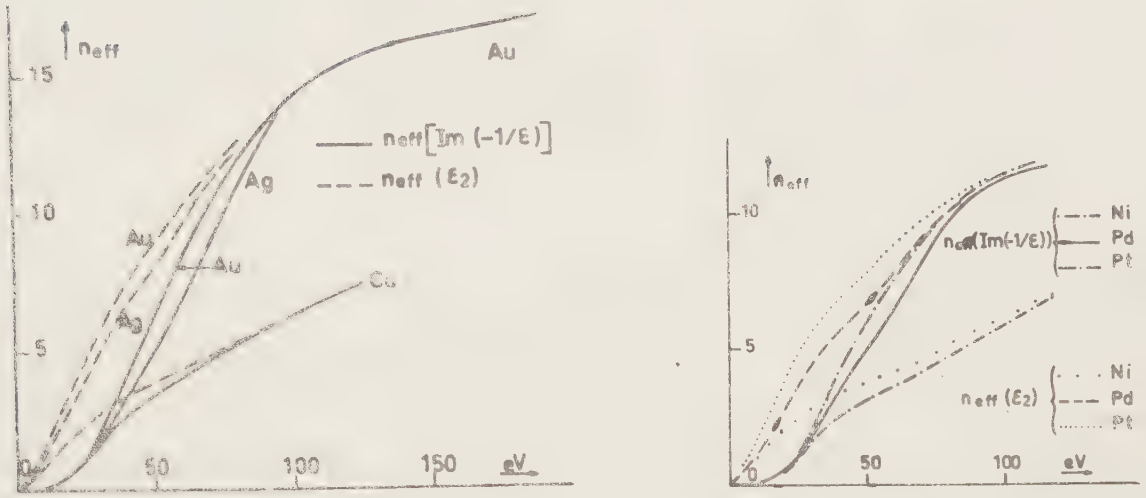
Nous remarquons pour les deux courbes la même allure générale ; le décalage provient de la position du seuil théorique $M_{4,5}$ (environ 12.5 eV). Par ailleurs, notre courbe pourrait résulter d'une modulation, due à l'environnement solide, de la courbe établie dans un modèle atomique, comme dans le modèle simple proposé par Ritsko et al. (85) pour rendre compte de l'allure du spectre $L_{2,3}$ de l'aluminium.

De toute façon, les calculs de Combet Farnoux montrent que les forces d'oscillateurs correspondant à l'excitation des électrons nd vers le continuum εf s'étendent très loin au-delà du seuil, jusqu'à 100 eV ou plus ; au-delà de 40 eV, une contribution non négligeable aux forces d'oscillateurs serait encore due aux transitions issues de la bande d. Cet effet a aussi été expliqué à l'aide d'un modèle très simple par Beaglehole (100).

Vers les grandes énergies, la lente décroissance de ces contributions est probablement compensée par l'excitation des électrons np, dont les seuils d'ionisation $M_{2,3}$, N_2 et N_3, O_2 et O_3 sont compris entre 50 et 70 eV (figure 34). Les maximums observés vers 83 eV dans le cuivre, 66 et 77 eV dans l'argent et 62 eV dans l'or pourraient être ainsi liés à l'excitation de ces électrons np. Une structure due aux électrons ns (seuils M_1, N_1, O_1) paraît difficile à mettre en évidence, ce qui n'exclut pourtant pas une contribution modeste aux forces d'oscillateurs dans ce domaine.

Au-delà de 100 eV, les forces d'oscillateurs (ou μ) décroissent rapidement dans l'or et l'argent. La figure 36 a) montre que le comportement des courbes n_{eff} relatives à l'argent et à l'or est très semblable . Dans l'or, le nombre effectif d'électrons atteint pratiquement un palier au-delà de 150 eV, avant la nette remontée due à l'excitation des électrons 4f. A 190 eV, $n_{eff} = 18 \pm 1$ dans l'or, ce qui correspond pratiquement à l'épuisement de toutes les forces d'oscillateurs des couches n et n + 1 (19 électrons). Hagemann et al. trouvent une valeur nettement plus élevée (23.4 pour $\Delta E = 190$ eV).

Par contre, les valeurs de n_{eff} du cuivre sont nettement plus faibles et les forces d'oscillateurs sont encore plus étalées que dans les métaux nobles plus lourds (figure 36 a), ce qui s'explique naturellement



a) b)

Figure 36

par la théorie atomique. En effet, le nombre quantique orbital ℓ étant égal à 2 pour les électrons de la sous-couche d, la condition $n = \ell + 1$ (sous-couches sans noeuds) est vérifiée dans le cuivre et le nickel. Les calculs atomiques (101) prévoient alors un maximum très large et une décroissance très lente des forces d'oscillateurs. Par contre, pour les sous-couches nd de l'argent, de l'or, du palladium et du platine, la condition $n > \ell + 1$ est vérifiée (sous-couches avec noeuds) et les calculs montrent que les forces d'oscillateurs présentent un maximum de résonance au voisinage du seuil d'ionisation et que leur distribution est moins étalée vers les grandes énergies.

Ainsi, non seulement une part importante des forces d'oscillateurs des métaux nobles est due aux électrons de la bande d sur un intervalle d'énergie important ($2\ eV \leq E \leq 150\ eV$ ou plus), mais l'ensemble des structures observées jusqu'à 40 eV environ semble pouvoir être attribué à des transitions mettant en jeu ces mêmes électrons.

b) - Le palladium et le platine

Eléments voisins des métaux nobles, ils présentent évidemment beaucoup d'analogies avec eux en ce qui concerne les contributions des électrons de la bande d; jusqu'à 40 eV, on y observe aussi quatre ou cinq structures assez marquées.

Contribution des électrons de la bande d

A très faible énergie, les distributions de force d'oscillateur ne présentent pas de minimum au voisinage des seuils donnés par Bearden et Burr (Pd : $M_{4,5}$ = 1.5 ± 0.3 eV, Pt : $O_{4,5}$ = 2.2 ± 1.3 eV), probablement à cause de la résolution limitée de notre appareil. Cependant, les forces d'oscillateurs montent très vite, dans ces deux métaux, pour atteindre un premier maximum vers 4 eV dans le palladium et vers 3.2 eV dans le platine (tableau 8). Les forces d'oscillateurs relatives aux électrons de la bande d semblent également s'étendre assez loin vers les grandes énergies (figure 36 b) et nous observons la même différence entre d'une part le nickel (sous-couche 3d sans noeud) et d'autre part le palladium et le platine (sous-couches 4d et 5d avec noeuds).

Contribution de la sous-couche np (n = 4, 5)

Par rapport aux métaux nobles, les structures dues à la sous-couche np sont beaucoup plus marquées, les transitions np → nd devenant possibles dans ces métaux dont la bande d n'est pas entièrement remplie ; dans le platine, il semble que les deux structures lointaines correspondent bien aux deux seuils d'absorption O_3 et O_2, tandis qu'on n'observe qu'une seule structure large au-delà du seuil $N_{2,3}$ du palladium. Par rapport au nickel, la montée des forces d'oscillateur (ou de μ , figures 34 d et e) est moins abrupte au voisinage du seuil et la forme générale est assez différente vers les grandes énergies.

Contribution des électrons 4f dans le platine

Contrairement aux mesures d'absorption de Haensel et al. nous n'observons pas de structure fine au voisinage des seuils N_7 et N_6 de la

sous-couche 4f. De toute évidence, l'amplitude de ces structures doit être faible, puisque l'essentiel des forces d'oscillateur est reporté vers les grandes énergies (voir notamment les travaux de Combet Farnoux et de Jaeglé). Signalons cependant qu'une faible structure a été récemment observée au voisinage des seuils N_7, N_6 de l'or (50).

V. A. 3. Le plomb et le bismuth

Ces deux éléments lourds voisins se distinguent des métaux de transition et des métaux nobles par la valeur relativement élevée des seuils d'absorption relatifs à la bande d ("sous-couche 5d") et par l'existence, dans le domaine "collectif" d'une raie largement prédominante et relativement fine que l'on peut attribuer, sans aucun doute, à l'excitation de plasmons correspondant aux électrons $6s^2\ 6p^N$ (N = 2 et 3) (figures 37 a et 38 a).

En dessous de 40 eV, les constantes optiques du plomb sont en bon accord avec les mesures du pouvoir réflecteur (102), surtout si ces expériences sont réalisées en ultra-vide (103, 104) (tableau 9). Notons cependant que nos valeurs absolues de ε_2 sont plus élevées, au-delà de 18 eV, que celles de Ashton et Green (103).

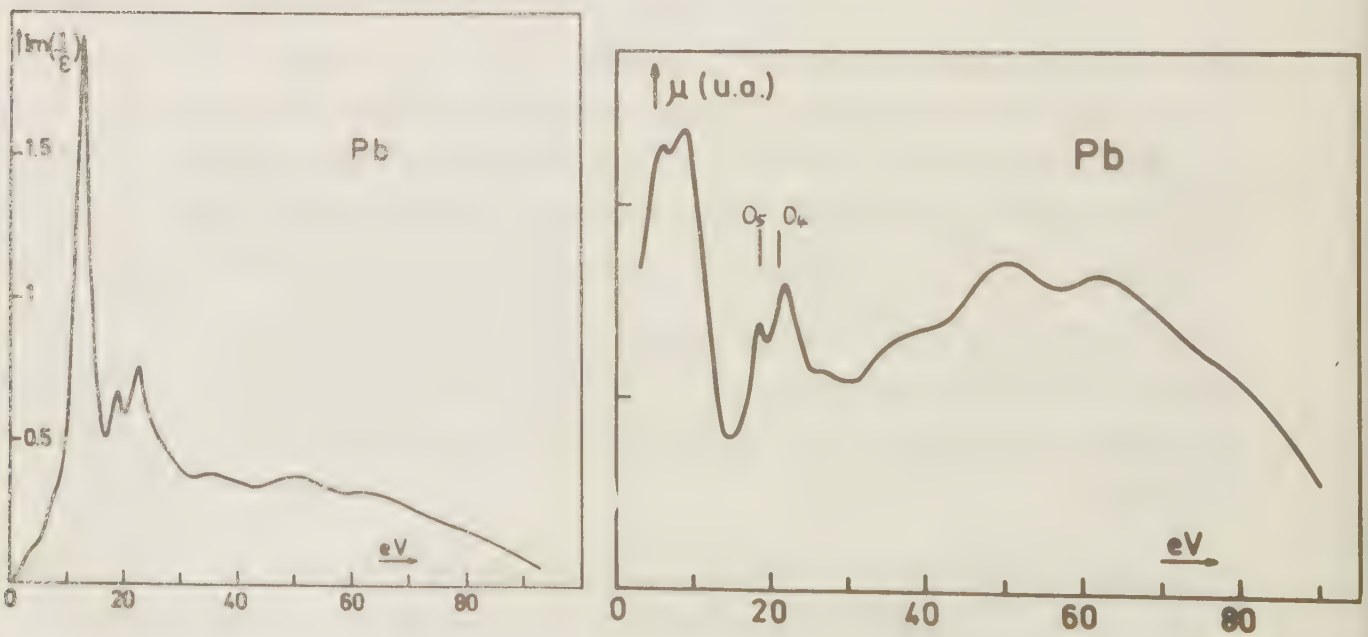
Pour le bismuth, l'accord est excellent avec les mesures optiques de transmission de Hunter et al. (105), très satisfaisant avec les mesures de photoabsorption de Dhez et Jaeglé (106), mais assez médiocre avec celles de Haensel et al. (75) (figure 38 c). Les nouvelles mesures de Hageman et coll. (50), sont presque identiques à celles de Haensel et al., mais la raie observée initialement vers 70 eV par Haensel semble se réduire à une simple variation de pente pour former, avec la raie située vers 55 eV, une seule bande dissymétrique de même profil que notre courbe, bien que plus intense (environ + 30 %). Dans le tableau 9, nous avons indiqué la position des structures essentielles des courbes d'absorption du bismuth.

Contribution des électrons faiblement liés ($6s^2 6p^N$)

Les structures observées en dessous de 10 eV dans le plomb et le bismuth sont probablement dues à des transitions interbandes des

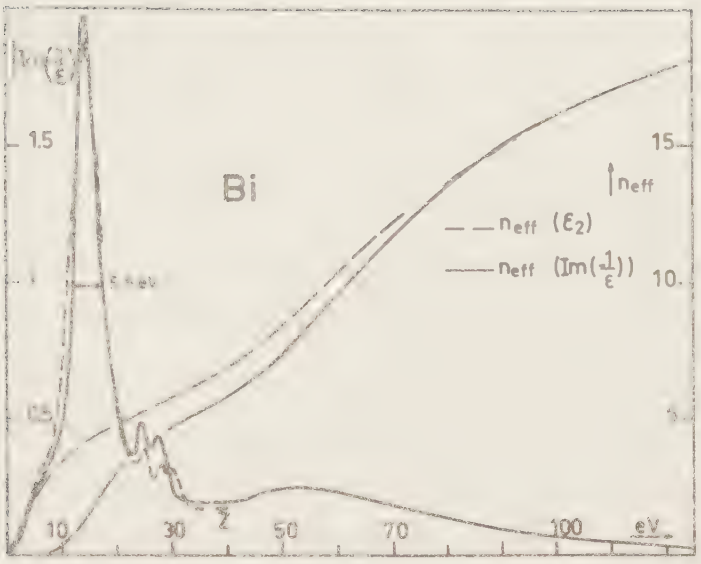
TABLEAU 9 : Les positions des maximums (eV) de la fonction perte d'énergie ou du coefficient de photoabsorption au-delà de 30 eV.

PLOMB :						
Travail présent	12.9	18.75	22.7	(37)	~50	~ 62
Girault et al.	12.7		22			
Ashton et al.	12.7±0.2	18.7±0.2	21.5±0.2			
Lemonnier et al.	13.5					
Bearden et Burr		19.2±0.4	21.8±0.4			
BISMUTH :						
Travail présent	13.95±.15	24.45±.2	27.3±0.2		~52	
Zacharias	14.4±0.2	24.6	27.8			
Hunter et al.		24.6	27.6		50	
Dhez					60	
Haensel et al.					57	70
Hagemann et al.		24.5	28		57	

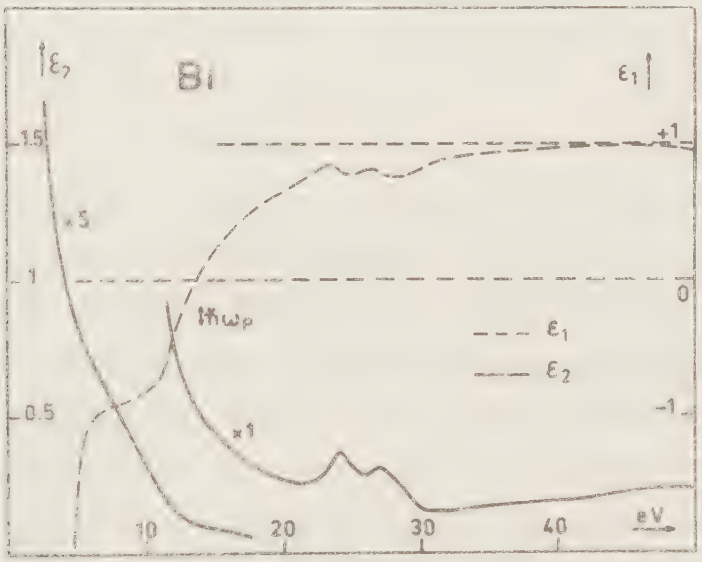


a) b)

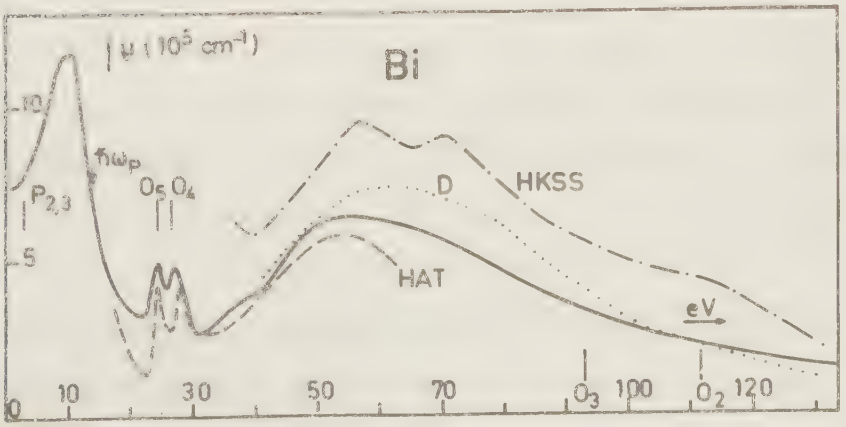
Figure 37



a)



b)



c)

Figure 38

électrons externes. Mais, dans le plomb, nous ne pouvons pas observer les structures fines mises en évidence par Lemonnier et al. (104) dans cette région.

Contribution des électrons 5d

Nous observons dans chaque métal deux structures nettement séparées proches des seuils O_5 et O_4 (figures 37 b et 38 c) ; les forces d'oscillateur (ou μ) décroissent vers les grandes énergies avant d'augmenter à nouveau pour former une bande large plus ou moins structurée.

Combet Farnoux (38) a interprété cette bande comme un maximum de résonance de la section efficace de photoionisation relative aux transitions $5d \rightarrow \varepsilon f$ et sa courbe théorique est en bon accord avec l'allure générale des courbes expérimentales.

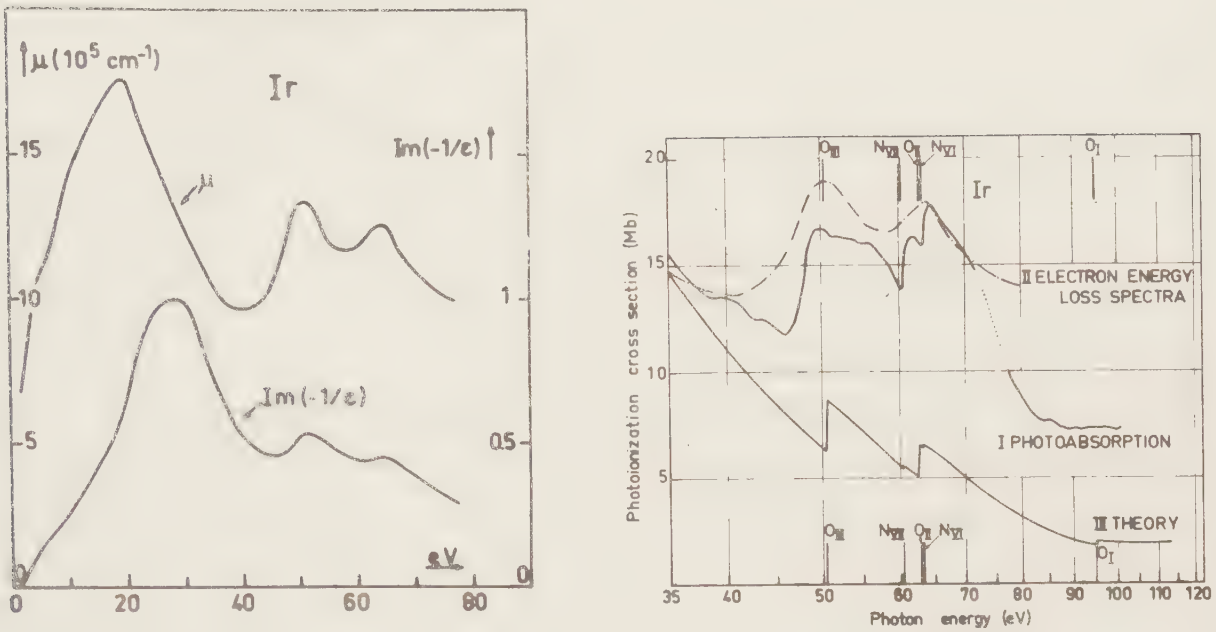
Subsiste le problème des structures qui semblent moduler cette bande, surtout dans le spectre du plomb qui présente trois structures assez marquées vers 40, 50 et 65 eV. Dans le bismuth, il apparaît aussi des indications de structures dans nos courbes et dans celles de Hagemann. Par ailleurs, certains spectres de pertes d'énergie du bismuth montrent une deuxième structure assez nette au-delà de 50 eV. Dans le plomb, la structure vers 40 eV pourrait être due en partie à un détermination imprécise des contributions de diffusion triple. Par ailleurs, nous estimons qu'une éventuelle couche superficielle d'oxyde ne peut pas être à l'origine de ces structures qui demeurent pratiquement inchangées dans les spectres correspondant à différents degrés d'oxydation. Il serait intéressant de confirmer l'existence de cette "modulation" et d'en expliquer éventuellement l'origine.

V. A. 4. L'iridium et l'uranium

Nous allons présenter séparément les résultats de ces deux études ponctuelles menées en liaison avec les expériences de photoabsorption effectuées à LURE.

a) L'iridium

La figure 39 montre nos principaux résultats comparés avec les mesures de photoabsorption et les calculs théoriques (effectués dans le modèle atomique A, voir chapitre I) de Cukier et al. (22, 24). Comme nous l'avons déjà signalé, la largeur à mi-hauteur du pic élastique de ces spectres (environ 2 eV) ne permettait pas de résoudre les nombreuses structures



a) b)

Figure 39

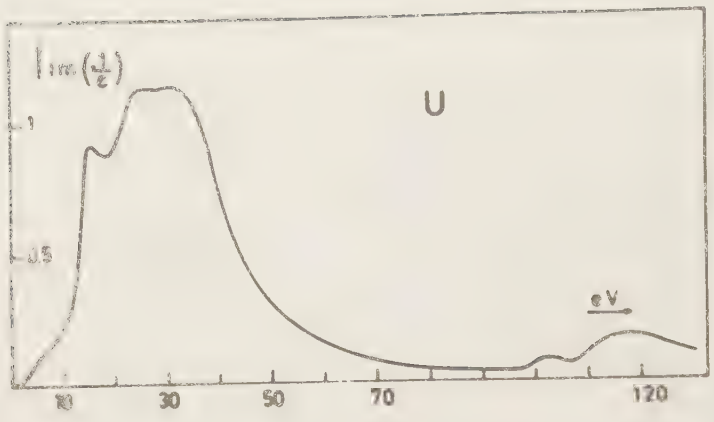
fines observées par Cukier et al., notamment celles qui semblent correspondre aux seuils N_6 et N_7 des électrons 4 f (voir la discussion concernant le platine). Mais il faut souligner par contre l'excellent accord en ce qui concerne les valeurs absolues, ce qui illustre bien le caractère quantitatif de notre méthode puisque les deux expériences ont été réalisées avec les mêmes échantillons.

Nous remarquons que les sommets des deux grandes structures lointaines coïncident avec les seuils O_3 et O_2 de Bearden et Burr.

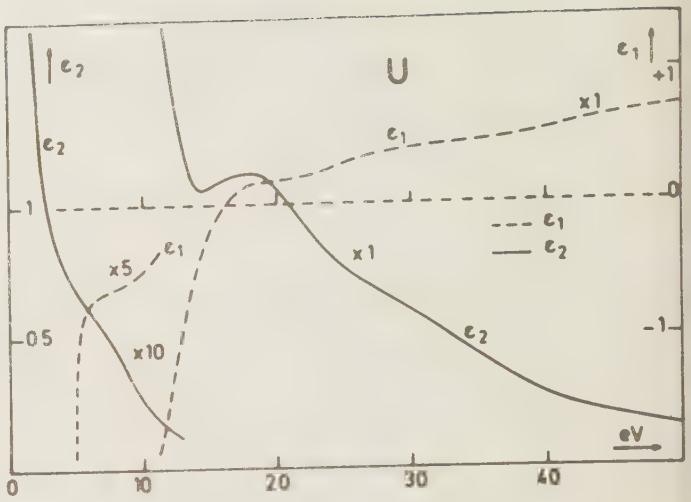
b) L'uranium

Les résultats essentiels sont reportés sur la figure 40.

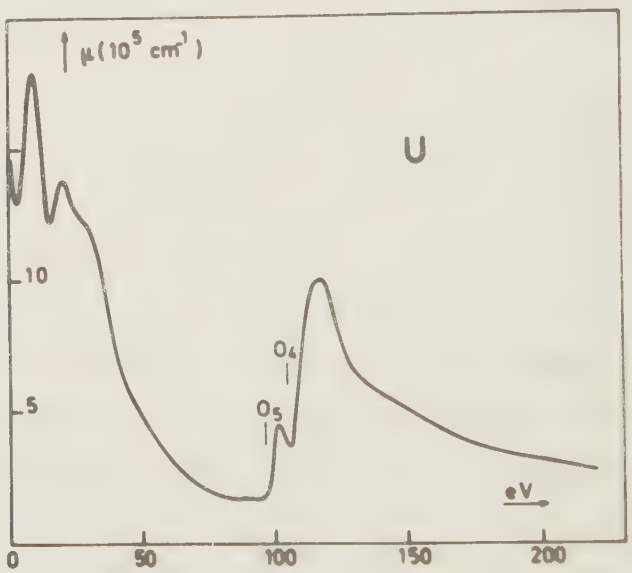
Dans Im $(-1/\varepsilon)$, nous observons en dessous de 40 eV quelques structures assez faibles en valeur relative (figure 40 a) dans une bande prédominante s'étendant environ de 10 à 40 eV. Des expériences récentes de pertes d'énergie (107) semblent attribuer la première raie située vers 16 eV à la présence d'un film superficiel de UO_2. Par contre, quelques



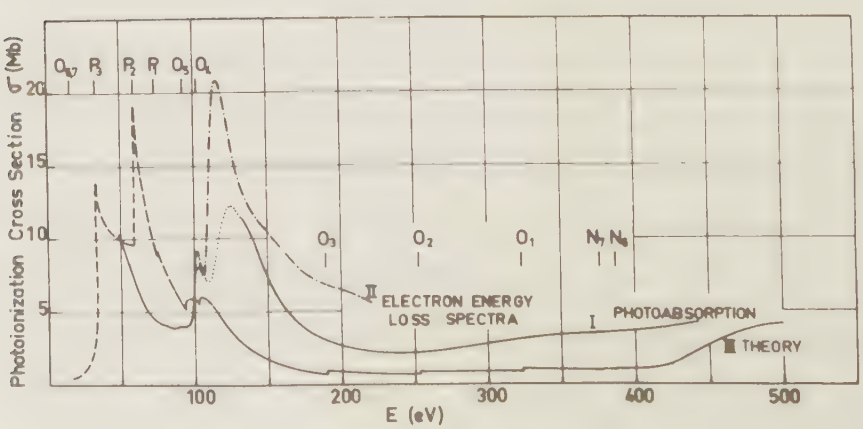
a)



b)



c)



d)

Figure 40

expériences que nous avions effectuées avec des films préalablement chauffés à l'air ne permettaient pas d'observer cette structure, mais seulement une bande assez large et diffuse.

A grande énergie, nous observons deux raies très marquées dans la courbe de μ (figure 40 c) qui correspondent parfaitement aux seuils O_5 et O_4 donnés par Bearden et Burr. L'accord avec les résultats de Cukier et al. est toutefois assez médiocre, car, par suite des conditions expérimentales spécifiques, les meilleurs résultats obtenus dans les deux cas correspondent à des domaines d'énergie disjoints (inférieur à 130 eV pour nos expériences, supérieur à 130 eV pour les mesures de photoabsorption). L'accord avec les courbes théoriques (calculées dans le modèle atomique le plus simple, n'est pas très convaincant. Enfin, nos résultats semblent indiquer l'existence d'une importante "fenêtre" dans le coefficient de photoabsorption, s'étendant entre 50 et 100 eV environ.

V.B. LES EFFETS COLLECTIFS DANS LES SPECTRES DE PERTES D'ENERGIE

Les spectres expérimentaux que nous avons décrits dans le chapitre IV (ou les courbes $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon)$ qui ont la même allure générale présentent des aspects très variés dans le domaine d'énergie "collectif" (par exemple de 10 à 30 eV) où la probabilité de diffusion inélastique atteint les valeurs les plus élevées.

V.B. 1. Amortissement des plasmons

Rappelons que nos conditions angulaires correspondent à de faibles transferts de quantité de mouvement et donc à de grandes longueurs d'onde de l'excitation ; nous n'étudierons donc ici que l'amortissement dans la limite des grandes longueurs d'onde.

Déjà en 1953, Wolff (109) prévoyait un élargissement progressif des raies de plasmon dans la première série de transition avec le remplissage de la bande d : les plasmons se désexciteraient d'autant plus vite que ε_2 est plus important et la largeur relative du pic de plasmon serait alors égale à ε_2. Ferrell (110) arrive à la même conclusion en négligeant l'influence de l'amortissement (γ) sur ε_1 dans la formule de Drude.

Cependant les premières expériences effectuées par Marton et Leder en 1954 sur les métaux de transition n'ont pas permis de confirmer la théorie de Wolff.

Plus récemment, Elson et Ritchie (112) ont établi de nouvelles formules exprimant la largeur relative du pic de plasmon en fonction de ε_2 et de la dérivée de ε_1 par rapport à ω ($\gamma_{ER} < 1$) :

$$\gamma_{ER} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \frac{1}{2}\omega \frac{d\varepsilon_1}{d\omega}}$$

Contraitement à Marton et Leder, nous avons observé un élargissement très net au début de la première série de transition lorsqu'on passe du titane au chrome, puis la largeur expérimentale reste presque constante jusqu'au fer ; dans le cobalt et le nickel, il est difficile de déterminer la largeur à mi-hauteur à cause de l'apparition de deux maximums.

élément	ΔE (eV)	ε_1	ε_2	$\omega \frac{d\varepsilon_1}{d\omega}$	L_{WF}	L_{ER}	$L_{ex.}$
titane	17.8	0.038	0.592	2.37	10.5	8.6	7.5
vanadium	21.5	0.149	0.544	2.13	11.7	9.6	11
chrome	24.4	0.300	0.551	1.0	13.4	16.8	18
manganèse	21.25	0.312	0.683	1.15	14.5	16.4	18.5
fer	24	0.400	0.660	1.13	14.1	16.4	19
plomb	12.9	0.101	0.502	3.95	6.4	3.1	3.2
bismuth	13.95	0.064	0.499	2.45	7.0	5.4	5.5
aluminium (113)	15	-0.012	0.0566	2.0	0.84	0.86	0.9

Les largeurs (eV) des raies de plasmons comparées avec les valeurs théoriques.

TABLEAU 10

Dans le tableau 10, nous comparons nos largeurs expérimentales (L_{exp}) avec les valeurs prévues par les théories de Wolff et Ferrell (L_{WF})

et de Elson et Ritchie (L_{ER}) pour les cinq premiers éléments de transition, pour le plomb et le bismuth, ainsi que pour l'aluminium où nous avons utilisé les constantes optiques de Dichtburn et coll. (113). Nous constatons que les largeurs L_{WF} ne varient que faiblement pour les métaux de transition et sont beaucoup trop importantes dans le plomb et les bismuth ; les meilleurs résultats correspondent à l'aluminium où on peut effectivement décrire les constantes optiques à l'aide du modèle du gaz d'électrons libres. Par contre, les largeurs prévues par la théorie de Elson et Ritchie sont en très bon accord avec les nôtres pour l'ensemble des cas cités ; les variations relatives dans la série de transition correspondent assez bien à la réalité. Soulignons en particulier l'excellent accord obtenu dans le plomb et le bismuth.

Il semble donc que nos résultats vérifient de façon très nette la théorie de l'amortissement des plasmons dans la limite des grandes longueurs d'onde par un couplage direct avec les transitions interbandes des électrons de la bande d.

Dans les derniers éléments de transition (Co, Ni, Pd, Pt) et dans les métaux nobles, l'amortissement dû aux transitions à partir de la bande d dont le seuil reste toujours faible (compris entre 2 et 4 eV), semble assez important pour faire apparaître dans le domaine collectif une large bande modulée à la place d'une seule raie de plasmon (figure 41). Bien que la bande d soit aussi entièrement remplie dans le plomb et le bismuth, on y observe une raie de plasmon relativement fine ; celà est dû à la valeur élevée du seuil des transitions à partir de la bande d ($O_{4,5}$) qui dépasse dans ces métaux la valeur de $\hbar\omega_p$.

V.B. 2. Nombre et nature des électrons prenant part aux oscillations collectives

Comme nous l'avons déjà expliqué, l'énergie $\hbar\omega_p$ des plasmons dépend directement du nombre n_a d'électrons libres par atome (voir également annexe n°2) et le nombre effectif $n_{eff}^{-Im(-\frac{1}{\varepsilon})}(\hbar\omega)$ doit atteindre approximativement ce même nombre n_a après intégration sur toute l'étendue spectrale du plasmon.

TABLEAU 11 : Soit n_o le nombre d'électrons nd, (n+1)s et (n+1)p par atome (n = 3 pour la première série de transition et le cuivre, n = 4 pour le palladium et l'argent, n = 5 pour l'iridium, le platine, l'or, le plomb et le bismuth; pour l'uranium, n = 6 , et nous comptons aussi les 3 électrons 5f); soit $\hbar\omega_p$ la valeur théorique obtenue en posant $n_o = n_a$ = nombre d'électrons libres par atome; ΔE est la position de la raie prédominante et $(n_o)_{exp}$ est le nombre d'électrons libres par atome correspondant; à titre indicatif, nous avons reporté les valeurs de l'aluminium obtenues à partir des mesures optiques (50,113).

élément	n_o	$\hbar\omega_p$ (eV)	ΔE (eV)	$(n_o)_{exp}$	$n_{eff}^{Im(-1/\varepsilon)}$ (30eV)	$n_{eff}^{Im(-1/\varepsilon)}$ (40eV)
Ti	4	17.66	17.65	4	3	4
V	5	22.32	21.5	4.64	2.8	3.6
Cr	6	26.22	24.4	5.17	2.2	2.9
Mn	7	28.00	21.3	4.05	2.1	2.9
Fe	8	30.60	22.6	4.36	1.9	2.9
Co	9	34.51	24.8	4.65	1.8	2.9
Ni(*)	10	35.48	20.4	3.3	1.7	2.6
Cu	11	35.78	21.0	3.76	1.7	2.7
Pd	10	30.60	26.7	7.61	1.8	3.7
Ag	11	29.80	24.8	7.61	1.9	3.4
Ir	9	29.60	26.5	7.22	2.1	3.8
Pt	10	30.20	33.2	12.09	2.1	4.5
Au	11	29.90	24.4	7.3	2.2	4.4
Pb(+)	4	13.52	12.9	3.64	3.9	5.7
Bi(+)	5	13.94	13.95	5	4.7	5.8
U	6	20.00	15.7	3.7	3.9	7.3
	-	-	24.6	9.1	-	-
Al	3	15.79	14.92	2.7	2.6	2.7

(*) ces résultats correspondent à D = 350 Å

(+) nous n'avons pas compté les 10 électrons 5d dont les seuils sont supérieurs à $\hbar\omega_p$.

Si l'on compte tous les électrons 3d et 4s du titane et du vanadium, tous les électrons 6s et 6p du plomb et du bismuth, on vérifie approximativement les deux critères précédents. Ceci semble confirmer que les électrons de la bande d et de la bande s ne sont pas réellement différenciés à cet égard dans le titane et le vanadium. Mais, du chrome au nickel, ainsi que dans les métaux nobles, ces critères ne sont plus appliquables ; le nombre d'électrons "libres" par atome que l'on pourrait déduire de la position du pic prédominant varie même de façon non monotone pour les derniers éléments de la série de transition (tableau 11). En plus, les règles de somme $n_{eff}^{Im(-1/\varepsilon)}$ appliquées jusqu'à 25 ou 30 eV ne correspondent alors plus du tout au nombre total d'électrons s et d.

Ainsi, dans les métaux nobles, $n_{eff}^{Im(-1/\varepsilon)}$ n'atteint l'unité que vers 24 eV, ce qui semble indiquer que l'essentiel des oscillations collectives dans ce domaine est dû au seul électron s. Rappelons que les bandes s et d des métaux nobles renferment 11 électrons par atome.

Bien que les électrons de la bande d, lorsque celle-ci est presque remplie, ne semblent pas participer directement aux oscillations collectives, nous allons maintenant montrer que la bande qui s'étend dans le domaine collectif porte néanmoins l'empreinte des transitions interbandes des électrons d.

V. B. 3. Rôle des transitions interbandes dans les spectres de pertes d'énergie

La comparaison de la courbe d'absorption optique (transitions "individuelles") et de la fonction perte d'énergie est fructueuse pour le plomb et le bismuth. Nous observons que les raies principales de $Im(-1/\varepsilon)$ (situées respectivement à 13 et 14 eV) sont partiellement situées dans une "fenêtre" d'absorption (figures 37 et 38) ; par contre, les deux petites raies un peu renforcées dans les courbes de μ ne changent ni d'allure ni de position par rapport à la courbe $Im(-1/\varepsilon)$. Il était donc immédiat d'attribuer la raie prédominante à l'excitation d'un plasmon de volume et les deux petites raies aux transitions interbandes 5d $\rightarrow$ bande de conduction, en accord avec les valeurs des seuils O_4 et O_5 des électrons 5d (78).

Dans le cas de l'or, le même type de comparaison ne conduit pas à des résultats aussi simples et clairs ; les courbes $Im(-1/\varepsilon)$ d'une

part, et celles de μ ou de $\frac{df}{d\hbar\omega}$ de l'autre, présentent à peu près le même nombre de raies, plus ou moins décalées et importantes. Mais la figure 41 montre qu'en dessous de 30 eV, on peut associer, dans l'or, à chaque maximum de $\frac{df}{d\hbar\omega}$ un minimum de $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon)$. Le tableau 8 suggère le même correspondance dans les trois métaux nobles.

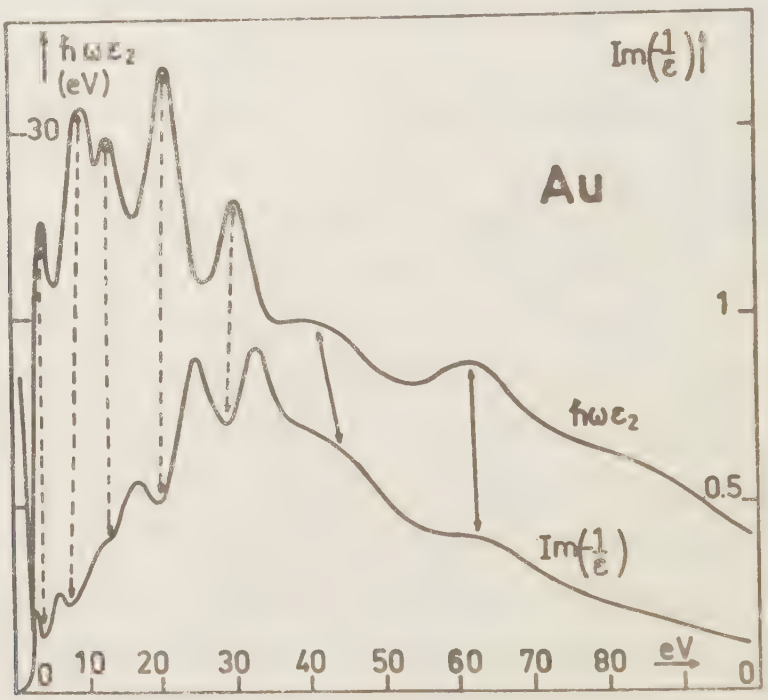


Figure 41

Inversement, les maximums de $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon)$ coïncident presque, pour les premières raies du moins, avec les minimums de $\frac{df}{d\hbar\omega}$: l'exemple le plus frappant est fourni par la première raie fine de $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon)$ située dans le creux de $\frac{df}{d\hbar\omega}$ compris entre la descente, due aux électrons libres, et la remontée liée au seuil des transitions interbandes : dans l'or, par exemple, la première raie est située à 2.6 eV et le minimum de $\frac{df}{d\hbar\omega}$ à 2.1 eV (figure 41). Les figures 21 c, d, e, montrent que la raie principale du spectre de surface est aussi située dans le même creux où les forces d'oscillateurs sont relativement faibles (raie de surface

située à 2,4 eV dans l'or). La situation est identique dans le cuivre et l'argent. Ces raies de surface et de volume sont fines parce que le creux de $\frac{df}{d\hbar\omega}$ est étroit.

Dans l'or, la raie située vers 32 eV dans $Im(-1/\varepsilon)$ ne correspond pas exactement à un creux de $\frac{df}{d\hbar\omega}$, mais néanmoins à un décroissance marquée des forces d'oscillateurs ; dans l'argent, on observe un maximum vers 32 eV dans les deux types de courbes (tableau 8). Ces raies se situent dans une région de transition entre un domaine où prédominent les effets collectifs ("domaine collectif") et les grandes énergies où les effets collectifs s'effacent rapidement.

A faible énergie, où les valeurs de $|\varepsilon|$ sont importantes, la probabilité des transitions "individuelles" est fortement réduite, car $Im(-1/\varepsilon) = \frac{\varepsilon_2}{|\varepsilon|^2}$. Plus les transitions "individuelles" sont importantes, plus la fonction perte d'énergie est faible ; elle tend rapidement vers 0 dans la région des transitions intrabande ($\Delta E \leq 2$ eV) où les forces d'oscillateurs optiques sont élevées. La différence importante, en dessous de 40 eV, entre les valeurs de $n_{eff}(Im(-1/\varepsilon))$ et $n_{eff}(\varepsilon_2)$ (figure 36), traduit la réduction par effet d'écran de la probabilité des transitions individuelles : à 24 eV par exemple, $n_{eff}(Im(-1/\varepsilon))$ est seulement égal à un dans les trois métaux, tandis qu'on a déjà épuisé les forces d'oscillateurs de cinq électrons ($n_{eff}(\varepsilon_2)$) dans l'argent et l'or.

Réciproquement, nous venons de montrer que les oscillations collectives sont fortement amorties lorsque la condition de résonance plasmon ($\varepsilon_1 = 0$, ε_2 très faible) n'est pas remplie, c'est-à-dire lorsque la probabilité des transitions interbandes est importante au voisinage de $\hbar\omega_p$. Or, dans les métaux nobles, les forces d'oscillateurs augmentent brutalement à partir de 2 à 3 eV et peuvent rester importantes jusqu'à 100 eV ou plus. Les oscillations collectives des électrons libres, forcément très amorties au-delà du seuil des transitions interbandes, sont probablement réparties sur un domaine spectral important (de 2 à 25 ou 35 eV) pour former une sorte de "bande collective" dont la forme serait imposée par la distribution des forces d'oscillateurs relatives aux transitions excitées depuis la bande d ; les raies fines situées au voisinage du seuil des transitions interbandes peuvent être considérées comme "des accidents collectifs" ni leur position, ni l'impor-

s de leur contribution à $n_{eff}(\mathrm{Im}(-1/\varepsilon))$ ne justifient qu'on leur attribue exclusivement l'ensemble des oscillations collectives des électrons s.

Dans les métaux, l'excitation directe des électrons de la bande d par les électrons rapides ne semble vraiment importante qu'après 25 à 30 eV (contre 2 à 4 eV pour les photons) ; comme $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon) \geq \varepsilon_2$ dans l'or à partir de 35 eV environ, les nombres effectifs d'électrons peuvent converger à grande énergie où $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon) = \varepsilon_2$.

En ce qui concerne l'excitation de couches plus profondes, les spectres de pertes d'énergie deviennent évidemment assez semblables aux spectres d'absorption, du moins dans la limite de l'approximation dipolaire et lorsque $\varepsilon_1 \simeq 1$ et $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon) \simeq \varepsilon_2$ (voir chapitre I et, comme exemples, les raies lointaines du nickel et de l'uranium).

En conclusion, si la fonction perte d'énergie présente dans le domaine collectif une large bande comprenant plusieurs structures relativement peu creusées, il nous semble vain de vouloir attribuer une excitation parfaitement bien définie à chaque maximum, voire à une simple variation de pente, car, nous venons de voir que les creux de $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon)$ peuvent être aussi significatifs que les bosses . Par ailleurs, les règles de somme semblent montrer que le nombre des électrons directement concernés dans ce domaine est très faible pour les métaux nobles et les métaux de transition à bande d presque remplie. Il paraît donc exclu que des raies entières soient dues à l'excitation d'oscillations collectives d'électrons liés (électrons d) et que l'ensemble du spectre dans le domaine collectif soit dû à une succession ou à une superposition plus ou moins arbitraire d'un certain nombre de raies dues à l'excitation de plasmons et de transitions interbandes.

CONCLUSIONS

Pour conclure, nous voudrions situer l'intérêt de notre méthode d'analyse sans évoquer à nouveau les problèmes théoriques soulevés dans le dernier chapitre, dont certains d'ailleurs restent sans réponse, souligner son apport pour une meilleure compréhension des mécanismes de diffusion inélastique et évaluer ses capacités comme instrument de mesure des propriétés optiques de la matière.

Traits particuliers de l'analyse

Rappelons d'abord les avantages de notre méthode par rapport aux travaux précédents ; elle permet d'analyser quantitativement des spectres réalisés dans des conditions géométriques, usuelles et avantageuses à bien des égards, et d'obtenir ainsi une très bonne intensité générale du signal détecté, tout en utilisant un faisceau primaire de très faible intensité. Pour cette raison, nous pouvons maintenant déterminer, avec une bonne précision, les constantes optiques dans le domaine des "grandes énergies", jusqu'à 200 eV ou plus. Il faut aussi souligner que les conditions géométriques couramment utilisées dans les microscopes électroniques et dans la plupart des spectromètres à électrons rapides sont compatibles avec notre méthode ; il en est de même de l'étude en perte d'énergie d'échantillons de très faibles dimensions (114) ("micro-analyse").

En utilisant les formules relativistes, nous pouvons étendre notre analyse aux spectres obtenus avec des électrons très rapides dont l'énergie peut atteindre plusieurs MeV.

Enfin, par sa conception même, notre calcul des contributions de diffusion plurale peut être effectué jusqu'à un ordre k pratiquement quelconque (voir annexe n°1) ; ainsi, la précision des résultats n'est pas

lée, en principe, par les approximations contenues dans la méthode, mais seulement par les incertitudes expérimentales.

Contribution à l'étude de la diffusion inélastique

En ce qui concerne l'étude en elle-même de la diffusion inélastique des électrons rapides, la séparation quantitative des différentes composantes d'un spectre de pertes d'énergie offre plusieurs nouvelles possibilités :

- l'étude du spectre des excitations de surface ;
- la détermination de la contribution des diffusions plurales d'ordre successif permet de traiter le "fond continu" de façon moins arbitraire et devrait aussi rendre possible une meilleure analyse des principaux mécanismes responsables du pouvoir d'arrêt des électrons rapides ;
- la comparaison de la fonction perte d'énergie avec les diverses propriétés optiques montre l'influence, sur la forme générale des spectres dans le "domaine collectif", des transitions interbandes des électrons d faiblement liés et l'importance de la valeur de $\hbar\omega_p$ comparée à la position des seuils de ces transitions.

Par ailleurs, la connaissance, en valeur absolue, des sections efficaces de diffusion inélastique par l'intermédiaire de la fonction perte d'énergie devrait être très utile dans les méthodes expérimentales où les pertes d'énergie peuvent constituer un phénomène parasite : la microscopie et la diffraction électroniques et, dans un tout autre domaine, la photoémission où l'analyse correcte de la distribution énergétique des photoélectrons doit tenir compte des diffusions inélastiquee en surface et en volume, particulièrement dans le cas de l'excitation par rayons X.

Mesure des propriétés optiques

Par rapport aux mesures optiques, la détermination des constantes optiques par analyse des spectres de pertes d'énergie présente

certains inconvénients :

- la résolution en énergie est en général assez médiocre dans les expériences effectuées sans filtre de vitesse (environ 0,5 eV dans les meilleurs cas) ;
- lorsque l'énergie $\hbar\omega$ augmente, l'importance relative de la diffusion plurale croît, ce qui diminue la précision.

Mais ces inconvénients sont largement compensés par plusieurs avantages importants :

- nous pouvons explorer d'un seul trait un domaine spectral relativement très étendu (par exemple de 2 à 200 eV : le rapport entre les valeurs extrêmes est alors de cent, contre environ dix dans les expériences d'absorption du rayonnement synchrotron) qui recouvre des régions correspondant à des techniques de mesure très différentes en optique ; l'étude de la contribution de la bande d aux forces d'oscillateurs des métaux de transition et des métaux nobles en prouve l'utilité ; la grande étendue du domaine spectral nous permet par ailleurs d'appliquer les règles de somme sans faire appel à d'autres travaux et facilite considérablement l'analyse de Kramers-Kronig ;

- la surface minimale de l'échantillon, déjà très faible dans notre travail (quelques centaines de μ^2), pourrait être encore réduite ;
- par rapport aux mesures optiques d'absorption (ou du pouvoir de transmission), nous avons la possibilité de contrôler la détermination de l'épaisseur par un calcul de normalisation ; d'autres tests permettent de vérifier la cohérence de nos résultats ;
- nos mesures dépendent beaucoup moins de l'état de surface que les mesures du pouvoir réflecteur couramment utilisées en dessous de 40 - 50 eV ; de ce point de vue, nos résultats sont compétitifs avec les mesumesures optiques réalisées en ultra-vide (voir notamment le titane, le vanadium et le plomb).

Enfin, est-il besoin d'insister sur le rapport favorable entre la qualité des résultats et l'importance des équipements utilisés, et sur la facilité et la souplesse d'emploi de nos techniques de mesure et d'analyse ?

Alors que nous ne prévoyons pas de progrès spectaculaire concernant la méthode d'analyse elle-même, du moins dans un avenir assez proche, certaines améliorations des techniques expérimentales pourraient par contre ouvrir de nouvelles voies. En effet, notre méthode devrait pouvoir s'adapter, sans difficulté de principe, à l'analyse de spectres relatifs à des couches multiples, notamment les couches sur support ou les couches "sandwich". Au lieu de protéger les couches par un "sandwich", il serait évidemment préférable de pouvoir les préparer "in situ" sur un mince support de carbone et de les maintenir dans un vide poussé à l'aide d'un pompage différentiel.

On pourrait aussi utiliser les expériences de pertes d'énergie pour étudier des milieux dilués ou difficiles à préparer en quantité importante.

Au plus court terme, il nous reste cependant "du pain sur la planche" ; comme le prouvent des travaux optiques très récents et aussi l'étude présente, les spectres de certains métaux mériteraient d'être précisés ; enfin, il nous reste plus des deux tiers des métaux à étudier, sans compter les alliages ou les substances isolantes....

★ ★

★

BIBLIOGRAPHIE

1 Y.Cauchois, Y.Héno, Cheminement des particules chargées, Gauthier - Villars, Paris 1963.

2 D.Pines, Elementary Excitations in Solids, Benjamin, N.-Y. 1963.

3 H.Raether, Springer Tracts in Mod. Phys., 38(1965)84.

4 B.Gauthé, Les pertes d'énergie caractéristiques des électrons dans les solides, Gauthier - Villars, Paris 1968.

5 M.Inokuti, Rev.Mod.Phys.,43(1971)297.

6 C.Colliex, Interactions inélastiques rayonnement - matière, Cours D.E.A. de Phys. des Sol., Orsay 1974.

7 J.D.Dow, Physica Fennica, 9(suppl.S1)(1974)341.

8 P.C.Gibbons, S.E.Schnatterly, J.J.Ritsko, Phys.Fenn., 9(S1) (1974)106.

9 P.Trebbia, C.Colliex, Phys.Stat.Sol.(b), 58(1973)523.

10 P.Trebbia, Thèse de 3^{e} cycle, Orsay 1973.

11 D.L.Misell, A.J.Atkins, Phil.Mag., 27(1973)95.

12 R.E.Lavilla, H.Mendlowitz, J.de Phys., 25(1964)114
et Appl.Optics, 6(1967)61.

13 R.Vilanove, Thèse, Paris 1971.

14 J.Perrin, Thèse de 3^{e} cycle, Reims 1973,
J.Perrin, J.Cazauz, P.Soukiassian, Phys.Stat.Sol.(b), 62(1974)
P.Soukiassian, Thèse de 3^{e} cycle, Reims 1974.

15 J.Frandon, B.Lahaye, J.de Phys., 33(1972)372,
J.Frandon, B.Brousseau-Lahaye, F.Pradal, J.de Phys., 35(C3)(1974)287.

16 M.D.Rechtin, B.L.Averbach, Phys.Rev., 9(1973)3464.

17 J.Daniels, C.V.Festenberg, H.Raether, K.Zeppenfeld, Springer Tracts in Mod.Phys., 54(1970)78.

18 M.B.Hartley, Phys.Stat.Sol.,31(1969)259.

19 J.Daniels, Thèse, Hambourg 1969.

20 C.Wehenkel, C.R.Acad.Sciences Paris, 276B(1973)483.

21 C.Wehenkel, B.Gauthé, Phys.Stat.Sol.(b), 64(1974)515.

22 M.Cukier, P.Dhez, F.Wuilleumier, P.Jaeglé, M.Lamoureux, F. Combet Farnoux, IV Int.Conf. on Vacuum-Ultraviolet Radiation Phys., Hambourg 1974.
M.Cukier et al., Phys.Lett., en cours de publication.

23 C.Wehenkel, B.Gauthé, IV Int.Conf.on V.-UV.Rad.Phys., Hambourg 1974.

24 M.Cukier,P.Dhez, F.Wuilleumier, P.Jaeglé, Phys.Lett.,48A(1974)307.

25 L.Landau, E.Lifchitz, Phys.Th., T.III et T.VIII, Ed. de Moscou.

26 U.Fano, J.W.Cooper, Rev.Mod.Phys., 40(1968)441.

[illegible], Kgl.Danske Vidensk.Selskab.mat-fys.Medd., 28(1954)8.

[illegible], P.Nozières, D.Pines, Nuovo Cimento, 9(1958)470.

[illegible] C.J.Powell, Health Physics, 13(1967)1265.

[illegible] A.J.Glick, R.A. Ferell, Ann.Phys.(N.Y.), 11(1960)359.

[illegible] U.Fano, Phys.Rev., 103(1956)1202.

[illegible] R.H.Ritchie, Phus.Rev., 106(1957)874.

[illegible] H.A.Bethe, E.E.Salpeter, Quantum Mechanics of one and two atoms, Springer Verlag, Berlin 1957.

[illegible] M.Lamoureux, Thèse de 3e cycle, Orsay 1972 et

J.Grenier, Thèse de 3e cycle, Orsay 1972.

[illegible] F.Combet Farnoux, J.de Phys., 32(1971)C4-7.

[illegible] S.T.Manson, J.W.Cooper, Phys.Rev., A165(1968)126.

[illegible] F.Herman, S.Skillman, Atomic Structure Calculations, Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs, New Jersey 1963.

[illegible] F.Combet Farnoux, The Proceedings of the Int.Conf. on inner shell Ionisation Phenomena, Atlanta,Georgia, 2(1972)1130.

et Phys.Lett., 38A(1972)405.

39 M.Ya.Amusia, N.A.Cherepkov, L.V.Chernysheva, Sov.Phys. JETP, 33(1971)90.

et G. Wendin, J.Phys.B(at.and mol.phys.), 5(1972)110.

40 M.Hattori, K.Yamada, J.Phys.Soc.Jap., 18(1963)200.

41 C.Wehenkel, Thèse de 3e cycle, Paris 1971.

42 J.Geiger, K.Wittmaack, Z.Phys., 195(1966)44.

43 Y.A.Romanov, J.Exp.Theor.Phys.,SSSR, 47(1964)2119.

44 K.D.Sevier, Low energy electron spectrom.,Wiley Interscience, 1972.

45 E.Kroeger, Z.Phys., 216(1968)115.

46 A.Carillon, B.Gauthé, IIIe Congrès Européen de Microscopie Electronique, Prague 1964

et C.R.Acad.Sciences Paris, 263B(1966)1242.

47 W.Dietrich, Z.Phys., 151(1958)519 et 152(1958)306.

48 A.Carillon, Thèse de 3e cycle, Paris 1967.

49 L.Marton, J.Arol Simpson, H.A.Fowler, N.Swanson, Phys.Rev, 126(1962)182.

50 H.-J.Hagemann,W.Gudat, C.Kunz, DESY SR-74/7, mai 1974.

51 C.Wehenkel, J.de Phys., à paraître en février 1975.

52 C.Wehenkel, B.Gauthé, Opt.Comm., 11(1974)64.

53 C.Wehenkel, B.Gauthé, Phys.Lett., 47A(1974)253.

54 E.A.Bakulin, M.M.Bredov, V.A.Vasilev, Sov.Phys.Sol.State, 13(1972)3114.

55 E.A.Bakulin, L.A.Balabanova, V.A.Vasilev, Sov.Phys.Sol.State, 13(1971)542.

56 E.A.Bakulin, M.M.Bredov, V.A.Vasilev, Sov.Phys.Sol.State, 13(1972)2536.

57 J.L.Robins,J.B.Swan, Proc.Phys.Soc., 76(1960)857.

58 C.Wehenkel, B.Gauthé, Opt.Comm., 11(1974)62.

59 C.Gout, F.Pradal, R.Simon, C.R.Acad.Sciences Paris, 254(1962)1233.

60 O.Sueoka,F.Fujimoto, J.Phys.Soc.Jap., 20(1965)569.

61 M.Creuzburg, Z.Phys., 196(1966)433.

62 M.Schlüter, Z.Phys., 247(1971)263.

63 M.Schlüter, Z.Phys., 250(1972)87.

64 M.J.Lynch, J.B.Swan, Aust.J.Phys., 21(1968)811.

65 C.Wehenkel, B.Gauthé, C.R.Acad.Sciences Paris, 272B(1971)379.

66 A.Otto, Z.Phys., 185(1965)232.

67 C.Wehenkel, B.Gauthé, Sol.State Comm., 15(1974)555.

68 C.Wehenkel, B.Gauthé, Physica Fennica, 9(suppl.S1)(1974)99.

69 L.B.Leder, Phys.Rev., 103(1956)1721.

70 C.J.Powell, Proc.Phys.Soc., 76(1960)593.

71 O.Sueoka, J.Phys.Soc.Jap., 20(1965)2203.

72 P.Zacharias, Opt.Comm., 8(1973)142.

73 F.Pradal, R.Saporte, C.R.Acad.Sciences Paris, 246(1958)2880.

74 B.Gauthé, C.Wehenkel, Phys.Lett., 39A(1972)171.

75 R.Haensel, C.Kunz, B.Sonntag, Phys.Lett., 25A(1967)205.

76 R.Haensel, C.Kunz, T.Sasaki, B.Sonntag, Appl.Opt., 7(1968)301.

77 B.Sonntag, R.Haensel, C.Kunz, Sol.State Comm., 7(1969)597.

78 J.A.Bearden, A.F.Burr, Rev.Mod.Phys., 39(1967)125.

79 P.Girault,A.Seignac, M.Priol, S.Robin, C.R.Acad.Sciences Paris, 266B(1968)688.

80 A.Seignac, S.Robin, C.R.Acad.Sciences Paris, 271B(1970)919.

81 R.C.Vehse, E.T.Arakawa, Phys.Rev., 180(1969)695.

82 M.L. Thèye, communication privée.

83 J.H. Weaver, D.W. Lynch, C.G. Olson, Phys.Rev., 10B(1974)501.

84 D.W. Lynch, C.G. Olson, J.H. Weaver, IV Int. Conf. on V.-UV. Radiation Physics, Hambourg 1974.

85 J.J. Ritsko, S.E. Schnatterly, P.C. Gibbons, Phys. Rev. Lett., 32(1974)671.

86 E.J. Mc Guire, J. Phys. Chem. Solids, 33(1972)577.

87 J. Friedel, J. de Phys., 35(1974)L5.

88 R.E. Dietz, E.G. Mc Rae, Y. Yafet, C.W. Caldwell, IV Int. Conf. on V.-UV. Radiation Physics, Hambourg 1974.

89 C. Colliex, P. Trebbia, Physica Fennica, 9(suppl.S1)(1974)83.

90 U. Fano, Phys. Rev., 124(1961)1866.

91 F. Combet Farnoux, Physica Fennica, 9(suppl.S1)(1974)80.

92 H.Ehrenreich, H.R.Philipp, Phys.Rev., 128(1962)1622.

93 L.R.Canfield, G.Hass, W.R.Hunter, J.de Phys., 25(1964)124.

94 S.Robin, Optical prop. and electr. structure of metals and alloys, North Holl.Publ.Co., (1966)109.

95 A.Seignac, D.Stephan, S.Robin, C.R.Acad.Sc.Paris, 260(1965)3587.

96 A.Seignac, S.Robin, Sol.State Comm., 11(1972)217.

97 A.Y-C.Yu, W.E.Spicer, G.Hass, Phys.Rev., 171(1968)834.

98 R.Haensel, H.Radler, B.Sonntag, C.Kunz, Sol.State Comm.,7(1969)1495.

99 P.Jaeglé, F.Combet Farnoux, P.Dhez, M.Cremonese, G.Oniri, Phys.Rev.,188(1969)30.

100 D.Beaglehole, Optical prop. and electr.structure of metals and alloys, North Holl. Publ.Co., (1966)154.

101 F.Combet Farnoux, J.de Phys., 30(1969)521.

102 P.Girault, A.Seignac, M.Priol, S.Robin, C.R.Acad.Sc.Paris, 266B(1968)688.

103 A.M.Ashton, G.W.Green, J.Phys.F:Metal Phys., 3(1973)179.

104 J.C.Lemonnier, M.Priol, S.Robin, Phys.Rev, 8B(1973)5452.

105 W.R.Hunter, D.W.Angel, R.Tousey, Appl.Opt., 4(1965)891.

106 P.Dhez, P.Jaeglé, Abstracts of papers of the 7th Inter.Conf. on Phys.of electronic and atomic collisions, North Holl.Publ.Co., (1971)173.

107 E.A.Bakulin et al.,F.T.T.(Sov.Sol.State Phys.), 16(1974)2568.

108 R.L.Park, J.E.Houston, Phys.Rev., 7A(1973)1447.

109 P.A.Wolff, Phys.Rev., 92(1953)18.

110 R.A.Ferrell, Phys;Rev., 111(1958)1214.

111 L.Marton, L.B.Leder, Phys.Rev., 94(1954)203.

112 J.M.Elson, R.H.Ritchie, Surf.Science, 30(1972)178.

113 R.W.Dichtburn, G.H.C.Freeman, Proc.Roy.Soc.(London),A294(1966)20.

114 B.Brousseau, C.Colliex, J.Frandon, M.Gasgnier, P.Trebbia, IV Int. Conf.on V.-UV.Rad.Phys., Hambourg 1974.

115 G.B.Irani, T.Huen, F.Wooten, J.Opt.Soc.Amer., 61(1971)128.

ANNEXE 1

Les problèmes angulaires dans la diffusion inélastique plurale

a/ Détermination de l'intégrale angulaire après deux chocs

A chaque diffusion on associe un plan défini par la direction de l'électron incident et celle de l'électron diffusé, à condition que l'angle de diffusion Θ soit différent de zéro. A la première diffusion en O correspond l'angle Θ_1 et le plan contenant le triangle OAB, tandis que l'angle Θ_2 et le plan passant par le triangle OAC sont associés à la deuxième diffusion subie par l'électron au point A. L'angle de déviation total après ces deux chocs est alors égal à

$$\Theta = \sqrt{\Theta_1^2 + \Theta_2^2 - 2\Theta_1\Theta_2\cos\varphi} \qquad (1,1)$$

où φ est l'angle entre les deux plans associés aux deux diffusions successives.

Si l'on considère uniquement les "probabilités" de diffusion en volume P_v variant comme q^{-2}, la fonction Ψ définie dans le chapitre III devient:

$$\Psi(\Theta_{\Delta E_1}, \Theta_{\Delta E_2}) = \frac{\iiint \frac{2\pi\,\Theta_1\,d\Theta_1}{\Theta_1^2 + \Theta_{\Delta E_1}^2} \times \frac{\Theta_2\,d\Theta_2\,d\varphi}{\Theta_2^2 + \Theta_{\Delta E_2}^2}}{\pi^2 \ln\left(1 + \frac{\Theta_{max}^2}{\Theta_{\Delta E_1}^2}\right) \ln\left(1 + \frac{\Theta_{max}^2}{\Theta_{\Delta E_2}^2}\right)} \qquad (1,2)$$

où l'intégration selon φ est effectuée entre O et 2π, Θ_1 et Θ_2 variant entre O et une limite supérieure Θ_{sup} dont la valeur exacte importe peu, pourvu qu'elle dépasse largement Θ_{max} ; pour Θ_{max} = 0.5 mradian, nous avons choisi, à titre d'exemple, Θ_{sup} = 3°. La condition pour que l'électron soit analysé impose des restrictions dans le calcul de l'intégrale triple de la relation (1,2); en effet, il faut que : $\Theta \leqslant \Theta_{max}$, soit, d'après la relation (1,1) :

$$\cos\varphi \geqslant \frac{\Theta_1^2 + \Theta_2^2 - \Theta_{max}^2}{2\Theta_1\Theta_2} = \Delta$$

Donc, si $\Delta \leqslant -1$, l'intégrale sur φ est égale à 2π ,

si $-1 \leqslant \Delta \leqslant +1$, l'intégrale sur φ est égale à $2\arccos\varphi$ et

si $\Delta \gg +1$, l'intégrale sur φ est nulle.

Ces considérations facilitent grandement le calcul de l'intégrale triple qui se réduit à une somme sur tous les couples Θ_1, Θ_2 tels que les deux angles de diffusion restent compris entre O et Θ_{sup}.

A titre d'exemple, nous avons déterminé la valeur de la fonction Ψ pour plusieurs couples $\Theta_{\Delta E_1}, \Theta_{\Delta E_2}$ tels que $\Delta E_1 + \Delta E_2 = \Delta E$ = 200 eV pour E_o = 35 keV (ou bien : ΔE = 286 eV pour E_o = 50 keV):

pour ΔE_1 = 5 eV , ΔE_2 = 195 eV , Ψ = 1.031

ΔE_1 = 50 eV , ΔE_2 = 150 eV , Ψ = 1.049

ΔE_1 = 100 eV , ΔE_2 = 100 eV , Ψ = 1.052

Ces résultats montrent que, pour une perte d'énergie totale ΔE donnée, nous avons l'inégalité suivante :

$$\Psi(\Theta_{\Delta E_1}, \Theta_{\Delta E_2}) \leq \Psi\left(\Theta_{\frac{\Delta E}{2}}, \Theta_{\frac{\Delta E}{2}}\right) = \Psi(\Theta_{\Delta E})$$

L'erreur commise en remplaçant, dans l'expression donnant la contribution de diffusion double, l'intégrale triple par le produit de deux intégrales indépendantes est toujours inférieure à $(\Psi(\Theta_{\Delta E}) - 1)/100$ % . Ainsi, pour E_o = 50 keV, l'erreur relative est inférieure à 10 % si ΔE reste plus petit que 400 eV.

b/ Distribution angulaire après deux chocs

Le calcul précédent fournit uniquement la valeur de l'intégrale angulaire après deux chocs à l'aide d'un calcul approché dans le cas où $\Theta_{max} > \Theta_{\Delta E}$. Mais, pour l'étude de la diffusion plurale d'ordre k supérieur à 2, il est indispensable de connaître la distribution angulaire après k chocs. Nous avons déjà étudié la fonction angulaire relative à un seul choc inélastique, égale à :

$$f(\Theta) = \frac{1}{\Theta^2 + \Theta_{\Delta E}^2} = f_1(\Theta)$$

Soit alors $f_2(\Theta)$ la fonction qui représente la distribution angulaire après deux diffusions; dans la partie a/, nous avons seulement calculé la valeur $I(\Theta_i)$ de l'intégrale de cette fonction qui doit posséder la symétrie de révolution puisqu'aucune direction de diffusion n'est privilégiée :

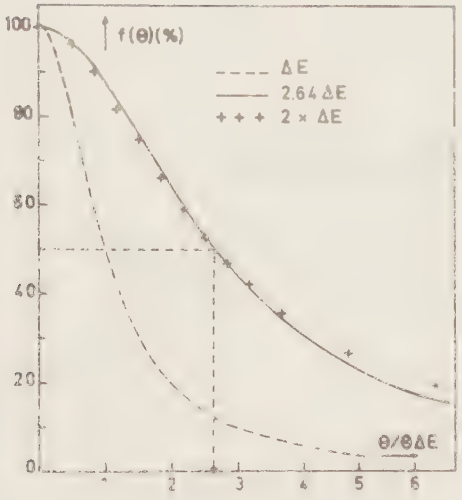
$$I(\Theta_i) = 2\pi \int_0^{\Theta_i} \Theta\, f_2(\Theta)\, d\Theta = \iiint \frac{2\pi\, \Theta_1\, d\Theta_1}{\Theta_1^2 + \Theta_{\Delta E_1}^2} \cdot \frac{\Theta_2\, d\Theta_2\, d\Psi}{\Theta_2^2 + \Theta_{\Delta E_2}^2}$$

où la condition sur Θ dans la triple intégration est :

$$\Theta = \sqrt{\Theta_1^2 + \Theta_2^2 - 2\Theta_1\Theta_2\cos\Psi} \leqslant \Theta_i$$

Il suffit alors de répéter ce calcul pour un certain nombre de valeurs de Θ_i et d'en déduire la fonction $f_2(\Theta)$ par la relation suivante :

$$f_2\left(\frac{\Theta_i + \Theta_{i+1}}{2}\right) = \frac{I(\Theta_{i+1}) - I(\Theta_i)}{\pi^2(\Theta_{i+1}^2 - \Theta_i^2)}$$

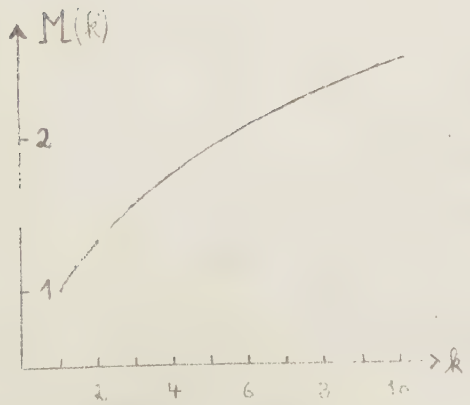


Les résultats de ces calculs sont portés sur la figure ci-contre; les croix représentent la fonction $f_2(\Theta)$ relative à une perte d'énergie $2\Delta E$ en deux diffusions, chacune conduisant à une pert· ΔE, la courbe en trait plein correspond à une énergie égale à $2.64\cdot\Delta E$, mais perdue au cours d'un seul choc et la courbe en tirets à une énergie ΔE transférée dans un seul choc.

<u>La conséquence importante qui en résulte est la suivante</u> : en ce qui concerne la distribution angulaire, notamment sa largeur à mi-hauteur, une énergie $2\Delta E$ perdue en deux chocs est équivalente à une énergie $(\Delta E)_{\text{équ.}} = 1.32\cdot 2\Delta E$ transférée en un seul choc.

On en déduit facilement la perte d'énergie équivalente associée à k chocs, dans le cas où l'énergie perdue dans chaque choc est égale à ΔE :

$$(\Delta E)_{\text{équ.}} = k\cdot\Delta E \quad 1.32^{\frac{\ln k}{\ln 2}} = k\cdot\Delta E\cdot M(k)$$



<u>A titre d'exemple</u>, on peut déterminer la fonction Ψ correspondant à l'excitation de 10 plasmons dans l'aluminium pour E_o=50keV. Les deux pertes d'énergie qui sont à considérer dans Ψ sont égales à $5\cdot 15\cdot M(5)$ eV ≃ 143 eV. La figure 11 du chapitre III montre que $\Psi \simeq 1.06$ pour 286 eV; l'erreur relative dans le calcul du spectre d'ordre 10 est donc inférieure 6 %, si nous considérons les intégrations angulaires comme indépendantes

ANNEXE 2

a/ Quelques constantes universelles

vitesse de la lumière dans le vide $c = 2.997925\ 10^{8}$ m/s

nombre d'Avogadro $N = 6.02252\ 10^{23}\ mol^{-1}$

charge élémentaire $e = 1.60210\ 10^{-19}$ C

constante de Planck $h = 6.62620\ 10^{-34}$ Js $= 4.1359\ 10^{-15}$ eVs

$\hbar = 1.05459\ 10^{-34}$ Js $= 0.6582\ 10^{-15}$ eVs

masse au repos de l'électron $m = 9.1091\ 10^{-31}$ kg

rayon de l'électron $r_o = 2.8178\ 10^{-5}$ Å

premier rayon de Bohr $a_o = 0.529177$ Å

b/ Expressions dans le système CGS électrostatique

$$\varepsilon_o = \frac{1}{4\pi}$$

$$r_o = \frac{e^2}{mc^2}$$

$$a_o = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

$$\hbar\omega_p = \left(\frac{h^2 e^2}{\pi m} n_v\right)^{\frac{1}{2}}$$

n_v = nombre d'électrons libres par unité de volume

c/ Relations entre unités

$1\ Å = 10^{-10}\ m = 10^{-8}\ cm$

$1\ eV = 1.60210\ 10^{-19}\ J$

$1J = 0.62418\ 10^{+19}\ eV$

$1\ Mb = 10^{-22}\ m^2 = 10^{-18}\ cm^2$

$1\ cm^{-1} = 10^{-8}\ Å^{-1}$

d/ Quelques relations pratiques

soit : d = masse volumique (g/cm^3)

M_{at} = masse molaire (g/mol)

N = nombre d'Avogadro (mol^{-1})

alors on a :

nombre d'atomes par cm^3 $\quad N_{at} = \frac{N\,d}{M_{at}}$

$$\sigma^{-}\,(\mathrm{Mb}) = \frac{M_{at}}{602252\ d}\,\mu\,(\mathrm{cm}^{-1}) \qquad \text{si} \quad \varepsilon_1 = 1$$

$$\sigma^{-}\,(\mathrm{Mb}) = 109.77\,\frac{df}{d\hbar\omega}\,(\mathrm{eV}^{-1})$$

$$\frac{df}{d\hbar\omega}\,(\mathrm{eV}^{-1}) = 0.00911\,\sigma^{-}\,(\mathrm{Mb})$$

$$\frac{df}{d\hbar\omega}\,(\mathrm{eV}^{-1}) = 0.000767\,\frac{M_{at}}{d}\,\hbar\omega\,\varepsilon_2 \qquad (\hbar\omega \text{ en eV})$$

$$\hbar\omega_p\ (\mathrm{eV}) = 28.82\,\sqrt{\frac{d}{M_{at}}\,n_a} = 3.714\ 10^{-11}\,\sqrt{n_v(\mathrm{cm}^{-3})}$$

où $n_a = n_v / N_{at}$ = nombre d'électrons libres par atome

$$n_a = \frac{M_{at}}{830.46\ d}\,(\hbar\omega_p)^2 \qquad (\hbar\omega_p \text{ en eV})$$

Photons :

$$\hbar\omega(\mathrm{eV})\cdot\lambda(\mathring{A}) = 12400$$

$$k\ (\mathring{A}^{-1}) = \frac{2\pi}{\lambda} = 0.5067\ 10^{-3}\,\hbar\omega(\mathrm{eV})$$

$$\nu\ (\mathrm{s}^{-1}) = \frac{\omega}{2\pi} = 0.2417\ 10^{+15}\,\hbar\omega(\mathrm{eV})$$

Electrons :

$$\lambda_e = \frac{h}{p_o} \qquad \text{et} \qquad k_o = \frac{2\pi}{\lambda_e} = \frac{p_o}{\hbar}$$

E_o (keV)	$\beta = v_o/c$	λ_e ($\mathring{A}$)	$k_o(\mathring{A}^{-1})$	$v_o(10^8 \mathrm{m/s})$
10	0.195	0.12200	51.50	0.5846
20	0.272	0.08588	73.16	0.8151
25	0.302	0.07660	82.03	0.9055
30	0.328	0.06978	90.04	0.9846
35	0.352	0.06443	97.52	1.057
40	0.374	0.06014	104.48	1.122
50	0.413	0.05355	117.33	1.237
60	0.446	0.04865	129.15	1.338
70	0.476	0.04485	140.09	1.427
100	0.548	0.03702	169.72	1.644
500	0.863	0.01421	442.16	2.588
1000	0.941	0.00872	720.55	2.822

Excitation : $q\ (\mathring{A}^{-1}) = k_o\ (\mathring{A}^{-1}) \times (\Theta^2 + \Theta_E^2)^{\frac{1}{2}}$ $(\Theta \text{ et } \Theta_{\Delta E} \ll 1)$

ANNEXE 3

Extraits des tableaux de Bearden et Burr (78)

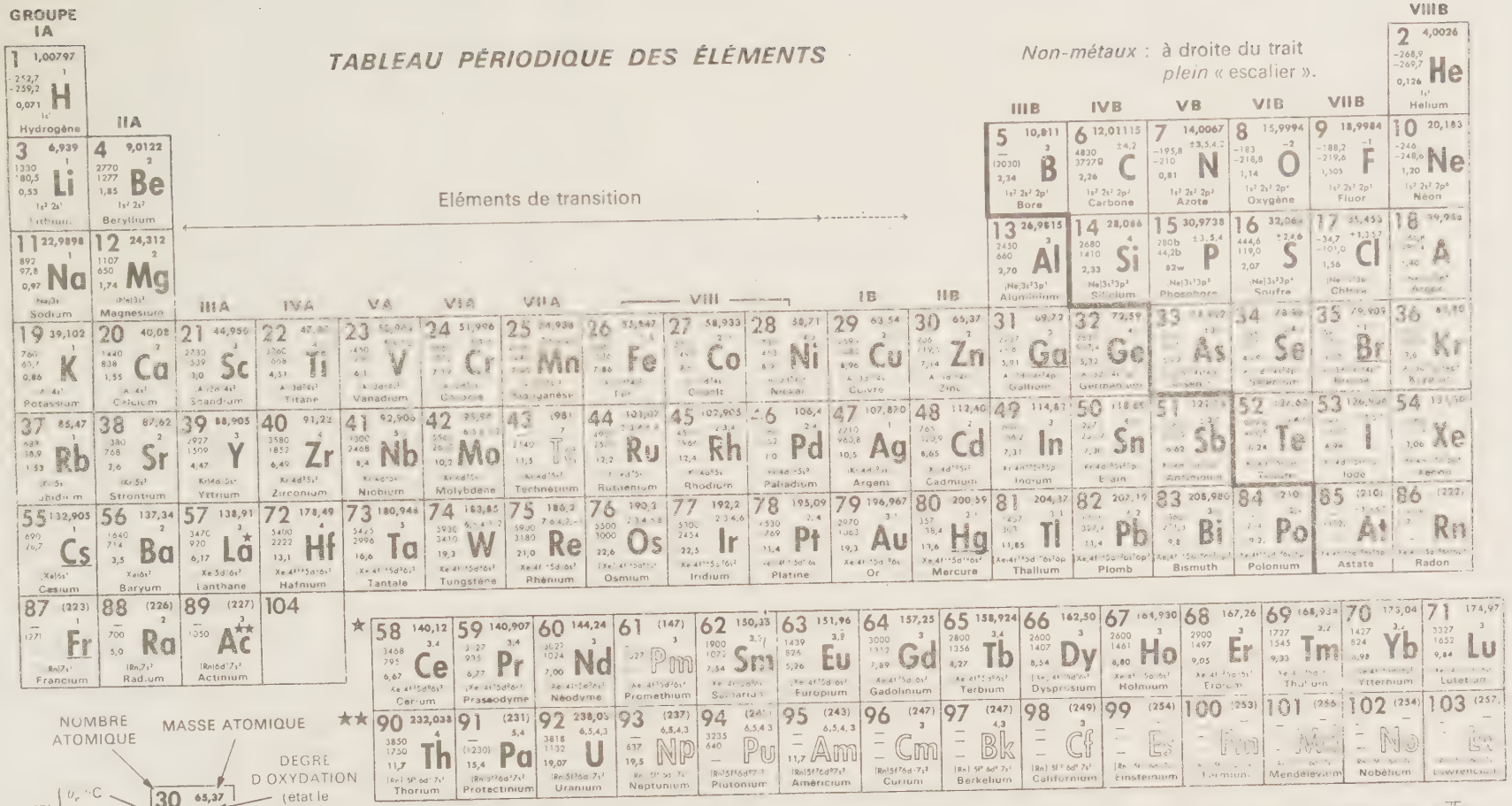
Les niveaux d'énergie sont calculés à partir des résultats des expériences de rayons X et de photoélectrons; les valeurs indiquées (eV) sont répérées par rapport au niveau de Fermi.

	Ti	V	Cr	Mn
$M_{4,5}$	3.7	2.2±0.3	2.3±0.4	3.3±0.5
$M_{2,3}$	34.6±0.4	37.8±0.3	42.5±0.3	48.6±0.4
M_1	60.3±0.4	66.5±0.4	74.1±0.4	83.9±0.5
	Fe	**Co**	**Ni**	**Cu**
$M_{4,5}$	3.6±0.9	2.9±0.3	3.6±0.4	1.6±0.4
$M_{2,3}$	54.0±0.9	59.5±0.3	68.1±0.4	73.6±0.4
M_1	92.9±0.9	100.7±0.4	111.8±0.6	119.8±0.6
	Pd	**Ag**	**Sn**	**Sb**
$N_{4,5}$	1.5±0.3	3.3±0.3	23.9±0.3	31.4±0.3
N_3	51.1±0.4	55.9±0.3	88.6±0.4	98.4±0.5
N_2		62.6±0.3		
N_1	86.4± 0.3	95.2±0.3	136.5±0.4	152.0±0.3
	W	**Ir**	**Pt**	**Au**
$O_{4,5}$	6.1±0.4	3.8±0.4	2.2±1.3	2.5±0.5
O_3	35.6±0.5	50.5±0.6	51.7±0.7	53.7±0.7
O_2	46.8±0.5	63.0±0.6	65.3±0.7	71.7±0.7
O_1	77.1±0.4	95.2±0.4	101.7±0.4	107.8±0.7
N_7	33.6±0.4	60.5±0.4	71.1±0.5	82.8±0.5
N_6	36.5±0.4	63.4±0.4	74.3±0.4	86.4±0.4

	Pb	Bi	U
P_3	0.7±1.0	2.7±0.7	32.3±9.0
P_2			42.3±9.0
P_1	3.1±1.0		70.7±1.2
O_5	19.2±0.4	24.4±0.6	96.3±1.4
O_4	21.8±0.4	26.5±0.5	105.0±0.5
O_3	86.0±1.0	92.8±0.6	195.1±1.3
O_2	104.8±1.0	116.8±0.7	259.3±0.5
O_1	147.3±0.8	159.3±0.7	323.7±1.1
N_7	138.1±0.4	157.4±0.6	380.9±0.9
N_6	142.9±0.4	161.9±0.5	391.3±0.6

Tableau périodique des éléments extrait de "Cours de Chimie" par M.GARRIC (DUNOD).

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS



Utilisation du tableau

(1) Symboles ; noir non souligné : solide, noir souligné : liquide, grisé : gaz, « blanc » obtenu par synthèse (Ex : Tc).
(2) Les valeurs de la masse volumique en g.cm⁻³ pour les éléments *gazeux* sont celles du liquide au point d'ébullition
(3) θ_e : température d'ébullition normale °C, θ_f : température de fusion (°C).

Extrait de « *Cours de chimie* » par M. GARRIC (Dunod).

En achevant la rédaction de ce mémoire, j'éprouve infiniment de plaisir, et une certaine émotion à évoquer ici tous ceux qui ont été, durant ces années de recherches, mes maîtres, mes collaborateurs et mes amis.

J'ai réalisé ce travail au Laboratoire de Chimie Physique " Matière et Rayonnement ", associé au C.N.R.S., de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6). Qu'il me soit d'abord permis d'exprimer une reconnaissance toute particulière à Mademoiselle Y. CAUCHOIS, Professeur qui m'a accueilli dans son laboratoire, m'a permis d'y réaliser ce travail à la lumière de ses enseignements et qui m'a aidé au cours de la mise au point de ce mémoire par les critiques qu'elle a bien voulu me formuler.

Que Monsieur J. FRIEDEL, Professeur, veuille bien accepter ma très respectueuse gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour ses nombreuses remarques qui ont été pour moi une source d'enrichissements.

Je tiens également à remercier Monsieur M. BALKANSKI, Professeur, qui a bien voulu s'intéresser à mon travail en acceptant de faire partie de mon jury de thèse.

Mademoiselle F. COMBET FARNOUX, Maître de Recherche au C.N.R.S., a contribué directement à ce travail et m'a aidé de ses conseils dans les parties les plus difficiles; qu'elle accepte mes sincères remerciements.

En 1968, il y a sept ans, Monsieur B. GAUTHE m'a accepté dans son équipe de recherche; sous sa direction, j'ai été initié aux techniques de la recherche et j'ai présenté en 1971 ma thèse de 3^{e} cycle dont il m'avait proposé le sujet. Si j'ai pu réaliser ce travail, c'est grâce aux qualités particulières du spectromètre à électrons rapides réalisé et constamment perfectionné par B. GAUTHE. Ses solides connaissances de physique et sa constante collaboration m'ont été indispensables pour mener à bien ce travail de thèse qui a aussi bénéficié des nombreuses discussions que nous avons eues et d'une certaine dialectique de nos rapports sur le plan scientifique. Je lui exprime ma gratitude et mon amitié.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à tous mes collègues et amis, notamment P. JAEGLE et ses collaborateurs, M. CUKIER en particulier, C. COLLIEX, dont le cours sur les interactions inélastiques entre le rayonnement et la matière m'a été d'un grand secours, E. KROEGER qui m'a suggéré des calculs intéressants, ainsi que J. V.d.SOMMERAU avec qui j'ai eu de nombreux échanges.

Que tous mes amis techniciens et administratifs du Laboratoire acceptent aussi mes remerciements pour l'excellent travail fourni tout au long de la réalisation de cette étude.

Je voudrais aussi remercier les personnes qui ont réalisé le présent fascicule : M. ALIOUAT a réalisé l'impression Offset, B. CHAUVEAU a réduit photographiquement les figures, Mme D. HUISSIER a tracé les très nombreux graphiques et figures. Mmes CHAMBAUDET, GENET et NANINCK se sont chargées de la dactylographie du brouillon et du texte définitif; je les remercie pour ce important travail. La tâche ingrate de pagination a été accomplie par M. ALIOUAT, B. GAUTHE et C.WEHENKEL. Je les remercie tous trois sincèrement de leur dévouement.

Le développement de ce mémoire a bénéficié de l'ambiance chaleureuse régnant au sein de l'équipe de recherche et des excellents rapports que celle-ci entretient avec les autres membres du Laboratoire au contact desquels elle se trouve. Par leur dévouement exemplaire et désintéressé à la Science, mes maîtres et mes collègues m'ont indiqué la voie à suivre, je leur en sais gré. Enfin, qu'il me soit permis de remercier tous les détenteurs d'autorité de l'Université de m'avoir fait bénificier des nouvelles facilités pour obtenir l'autorisation de soutenance.

Paris, le 22 février 1975.